

Valorização dos resíduos da casca da madeira da indústria de produção de papel

Teresa Manuela Gonçalves Teixeira

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2017

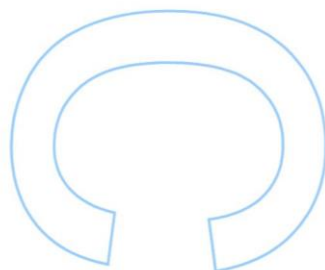
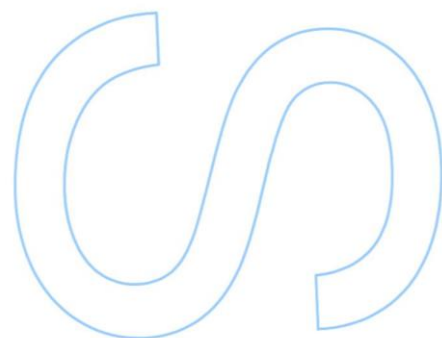
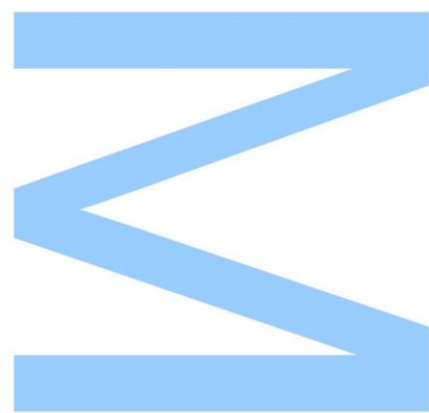
Orientador

Prof.^a Dr.^a Ana Cristina Freire, Professora Catedrática, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientadores

Dr.^a Andreia Peixoto, Diretora Técnica, Innovcat

Dr. José Almeida Marques, Diretor Executivo, Innovcat

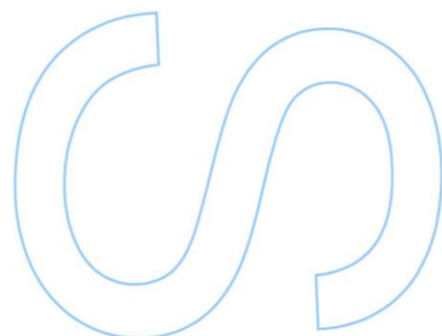
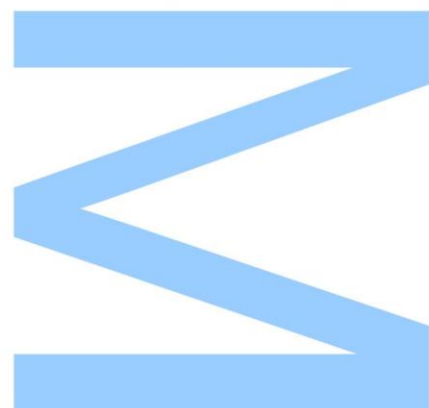




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e
nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, pelo convite e oportunidade que me deu em integrar o seu grupo de investigação. Fico grata por toda a orientação e disponibilidade que sempre demonstrou em ajudar e concretizar este trabalho.

À Doutora Andreia Peixoto, um muito obrigada, pela orientação, sugestões, pela paciência demonstrada, e pelo apoio que sempre me deu ao longo deste trabalho.

A toda a equipa da Innovcat pela hospitalidade, por tão bem me acolher e pela ajuda, simpatia e disponibilidade.

A todos os colegas com quem dividi o laboratório e todos os dias se mostravam disponíveis em ajudar, em especial à Eva e ao Hugo, pela boa disposição e amizade.

Às pessoas que durante todo o meu percurso académico passaram pela minha vida e me ajudaram a chegar aqui, e a tornar este caminho mais fácil e interessante.

Aos amigos que criei ao longo destes cinco anos, por todas as experiências espetaculares e menos boas partilhadas, por estarem sempre lá quando mais precisava.

Aos dois colegas mais especiais e únicos que o mestrado me podia ter dado, Nádia e Filipe, por todos os almoços no bar da faculdade, pela curta realizada, por todos os momentos sofridos e as alegrias partilhadas. Obrigada pela grande amizade.

Aos meus Pais, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida, que mais me ajudam e suportam em todas as decisões que tomo, pela paciência, pelos conselhos, pela coragem e motivação que me deram em chegar até aqui, pelo enorme esforço que sempre fizeram para que tudo se tornasse sempre possível, pelo apoio incondicional e por serem as pessoas mais espetaculares que conheço. Não há palavras que cheguem para agradecer tudo o que já fizeram por mim.

Ao meu irmão, a pessoa mais chata que a vida me podia reservar, por me fazeres feliz desde miúda, por me deixares brincar contigo desde sempre e por tudo o que já vivemos juntos, inclusive todas as brigas que temos e deixam a mãe preocupada.

À minha Família, agradeço em especial aos meus avós, pessoas com quem sempre aprendi muito e que me ensinaram muito daquilo que a vida reserva, por ter a possibilidade de partilhar o final destes cinco anos com todos vós.

Aos meus amigos de sempre e para sempre, o meu obrigada por ter crescido convosco, sem dúvida que não esquecerei todas as zangas, mas sobretudo brincadeiras. Obrigada por serem os maiores compinchas que alguém podia ter.

Por fim, aos muitos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho. A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

O crescimento exponencial da população mundial no último século, juntamente com o aumento significativo da poluição decorrente do uso abusivo de recursos, leva a uma procura de alternativas com abordagens mais integradas de gestão dos recursos renováveis e sustentáveis e à valorização e integração de resíduos como matéria-prima para a produção de novos biocombustíveis e bioprodutos.

A produção de polpa e pasta de papel é uma das indústrias com mais impacto económico em Portugal. Uma vez que se trata de produção em grande escala, são gerados subprodutos em quantidades consideráveis, sendo os mesmos em maioria desperdiçados. A madeira utilizada neste setor industrial é composta pela fibra de celulose útil e por uma camada exterior, a casca. Esta última não apresenta qualidade para a produção de papel, e por isso é removida antes do processo, tornando-se num dos maiores remanescentes desta indústria. Contudo, a casca possui na sua constituição componentes como celulose, hemicelulose, lenhina e extrativos, com grande potencial, quer para a produção de bioprodutos com elevado valor comercial, quer como matéria-prima, alternativa para a produção de biocombustíveis substitutos dos combustíveis fósseis. Uma das aproximações à produção de biocombustíveis a partir de resíduos de biomassa é a liquefação hidrotérmica, que dá origem a um líquido viscoso, o *bio-óleo*, que se caracteriza por uma grande eficiência energética e uma composição química comparável aos combustíveis diesel; e o *biochar* - matéria orgânica carbonizada - com diversas aplicações, nomeadamente como adsorvente na remoção de contaminantes nos solos e águas.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi assente no estudo de vários processos de pré-tratamento e otimização das condições do tratamento hidrotérmico – pressão, temperatura e tempo de reação – de uma mistura de casca de pinheiro e eucalipto para obter bio-óleo e biochar. As frações extraídas nos pré-tratamentos foram caracterizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC); o bio-óleo resultante por ressonância magnética nuclear de protão e carbono (RMN ^1H e ^{13}C), cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa com deteção por espetrometria de massa (GC-MS) e espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR); e o biochar foi caracterizado por análise elementar (AE) e espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Através das referidas caracterizações foi possível verificar-se a composição dos bio-óleos, tendo sido detetados compostos como os aldeídos, ácidos carboxílicos,

ésteres, álcoois e compostos alifáticos, sendo de salientar a presença do 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), o 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT) e o guaiacol. As percentagens obtidas de bio-óleo apresentaram valores máximos de 10,2%. No caso dos biochar adquiridos, estes não mostraram diferenças relevantes entre eles, tendo sido identificados grupos hidroxilo e siringil, e ligações alifáticas. Para estes foram obtidos rendimentos bastante mais significativos com valores máximos de 81,3%.

A liquefação hidrotérmica revelou ser um processo eficaz para a decomposição da casca em bio-óleo e biochar, sendo, no entanto, necessários mais estudos de otimização das condições para melhorar o rendimento em bio-óleo.

Palavras-Chave: Bioprodutos, casca da madeira, valorização de resíduos, bio-óleo, biochar

Abstract

In the last century, the exponential growth of the world's population, coupled with a significant increase in pollution due to the misuse of resources led to an urge of searching for alternatives with approaches that are able to manage renewable and sustainable resources, and approaches that focus on the recovery and the integration of waste as a new source for production of new biofuels and bioproducts.

The production of pulp is one of the sector with most economic impact in Portugal. This type of industry is based on a large-scale production, in which by-products are generated in considerable amounts and the majority of those are waste. The wood that is used in this industrial process is composed of useful cellulose fiber and an outer layer, the bark. The bark does not have any property and quality to be processed the production of paper, therefore it is removed in the early stages of the process, becoming one of the largest remnants of this industry. However, the bark has in its constitution important compounds such as cellulose, hemicellulose, lignin and extractives with great potential for the production of biofuels and bioproducts. One approach to the production of biofuels from biomass residues is hydrothermal liquefaction. This procedure produces a viscous liquid, the bio-oil, characterized by a similar energy efficiency and chemical composition similar to that of diesel fuels; and it also produces biochar, charred organic matter, that can be used for various applications, such as using this material as an adsorbent in the removal of contaminants in soils and waters.

The objective of this work was based on the study of several processes of pre-treatment and optimization of hydrothermal liquefaction conditions - pressure, temperature and reaction time – of a mixture of pine and eucalyptus bark in order to obtain bio-oil and biochar. The fractions extracted in the pre-treatments were characterized by high performance liquid chromatography (HPLC); the resulting bio-oil by proton and carbon nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR), gas chromatography (GC), mass spectrometry (GC-MS), and Fourier transform infrared spectroscopy by total attenuated reflectance (FTIR-ATR); and the biochar was characterized by elemental analysis (EA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Through the mentioned characterizations it was possible to verify the composition of the bio-oils that include compounds such as aldehydes, carboxylic acids, esters, alcohols and aliphatic compounds, with the strong presence of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), butylated hydroxytoluene (BHT) and guaiacol. The obtained percentages of bio-

oil presented maximum values of 10.2%. The acquired biochars did not show relevant differences between them, being identified hydroxyl and syringil groups and aliphatic bonds. For all the biochar significantly higher yields were obtained with maximum values of 81.3%.

The hydrothermal liquefaction has proved to be an effective process for the decomposition of wood bark into bio-oil and biochar, however, further studies of optimization of conditions to improve bio-oil yield are needed.

Keywords: Bioproducts, wood bark, waste recovery, bio-oil, biochar

Índice Geral

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 2 |
| 1.1 Contextualização e Objetivos do trabalho | 2 |
| 1.2 Apresentação da Entidade Acolhedora | 2 |
| 1.3 Considerações/Aspetos Gerais | 3 |
| 1.3.1 Desafios Energéticos | 3 |
| 1.4 Técnicas de Caraterização | 11 |
| 2. Parte Experimental | 14 |
| 2.1 Reagentes e Solventes | 14 |
| 2.2 Equipamentos | 14 |
| 2.3 Procedimentos Usados | 16 |
| 2.3.1 Processo A | 17 |
| 2.3.2 Processo B | 19 |
| 2.3.3 Processo C | 20 |
| 2.3.4 Processo D | 21 |
| 2.3.5 Processo E | 22 |
| 2.3.6 Processo F | 22 |
| 2.3.7 Processo G | 23 |
| 2.3.8 Processo H | 23 |
| 2.3.9 Processo I | 24 |
| 3. Resultados obtidos e discussão | 26 |
| 3.2 Caraterização do Bio-óleo | 30 |
| 3.2.1 FTIR-ATR | 30 |
| 3.2.2 GC/ GC-MS | 32 |
| 3.2.3 NMR – ^1H e ^{13}C | 35 |
| 3.3 Caraterização do Biochar | 38 |
| 3.3.1 FTIR | 38 |
| 3.3.2 Análise Elementar | 39 |
| 4. Conclusões e perspetivas futuras | 44 |
| 4.1 Conclusões | 44 |
| 4.2 Perspetivas futuras | 46 |
| 5. Referências Bibliográficas | 48 |
| Anexos | 53 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Variação dos diferentes constituintes da biomassa de acordo com as espécies da biomassa florestal ^{1, 16} | 4 |
| Tabela 2 - <i>Composição de massa de polissacarídeos, lenhina e extrativos na madeira, e em especial na casca, dependendo se são coníferas ou folhosas</i> ¹⁷ | 5 |
| Tabela 3 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado nos testes do Processo B | 19 |
| Tabela 4 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado nos testes do Processo C | 20 |
| Tabela 5 - Condições do primeiro tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo D..... | 21 |
| Tabela 6 - Condições do segundo tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo D | 21 |
| Tabela 7 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo E... | 22 |
| Tabela 8 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo F ... | 22 |
| Tabela 9 - Condições da hidrólise ácida aplicada no teste do Processo G | 23 |
| Tabela 10 - Condições da hidrólise aplicada no teste do Processo H..... | 23 |
| Tabela 11 - Condições da hidrólise aplicada no teste do Processo I | 24 |
| Tabela 12 - Dados das massas e volumes usados no tratamento hidrotérmico, e os resultados e percentagens obtidas | 27 |
| Tabela 13 - Continuação da tabela 12 para a segunda parte do teste 9 | 28 |
| Tabela 14 – Tempos de retenção obtidos para os sobrenadantes analisados e padrões dos açúcares existentes no laboratório, determinados por HPLC | 29 |
| Tabela 15 - Percentagem de carbono, nitrogénio e hidrogénio presente nas diferentes amostras de biochar adquiridas por análise elementar | 39 |
| Tabela 16 - HHV dos biochar obtidos | 40 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Instalações da Innovcat. | 2 |
| Figura 2 - Exemplo de parte de uma possível estrutura molecular da celulose. | 6 |
| Figura 3 – Exemplo de parte de uma possível estrutura molecular da hemicelulose.... | 6 |
| Figura 4 - Álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico. | 7 |
| Figura 5 - Representação gráfica da estrutura da casca (adaptada da referência 22).. | 7 |
| Figura 6 - Processamento da celulose e as tecnologias alternativas na produção de biocombustíveis. ¹ | 8 |
| Figura 7 - Representação gráfica dos pré-tratamentos químicos e físico-químicos (adaptada da referência 20)..... | 10 |
| Figura 8 - Imagem de um biochar obtido no laboratório. | 12 |
| Figura 9 - Preparação da casca da madeira: processo comum a todos os procedimentos efetuados. | 17 |
| Figura 10 - Espetro de FTIR-ATR dos BO..... | 30 |
| Figura 11 - Espetro de FTIR-ATR dos HO. | 31 |
| Figura 12 - Espetro de FTIR-ATR dos LO..... | 31 |
| Figura 13 - Cromatograma dos BO. | 33 |
| Figura 14 - Cromatograma dos HO..... | 33 |
| Figura 15 - Cromatograma de GC-MS para o BO_1. | 34 |
| Figura 16 - Cromatograma de GC-MS para o BO_2. | 34 |
| Figura 17 - Compostos detetados por GC-MS como presentes nos bio-óleos analisados (5-HMF; BHT; exemplo de um composto fenólico possível). | 35 |
| Figura 18 - Espetro de RMN de próton do teste número 6 efetuado ao BO. | 36 |
| Figura 19 - Espetro de RMN de carbono do teste 7 efetuado ao BO..... | 37 |
| Figura 20 - Espetro de RMN de carbono do teste 8 efetuado ao BO..... | 38 |
| Figura 21 - FTIR dos biochar obtidos. | 38 |

Lista de Siglas e Abreviatura

| | |
|----------------------|--|
| 5 - HMF | 5-Hidroximetilfurfural |
| AE | Análise Elementar |
| BHT | 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol |
| BO | Bio-óleo |
| c/ | com |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| FTIR | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| FTIR-ATR | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada |
| GC | Cromatografia gasosa |
| GC-MS | Cromatografia gasosa acoplada de espectrofotómetro de massa |
| HHV | <i>High heating value</i> |
| HPLC | Cromatografia líquida de alta eficiência |
| HO | <i>Heavy bio oil</i> |
| LH | Liquefação hidrotérmica |
| LO | <i>Low bio oil</i> |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| rpm | Rotações por minuto |
| s/ | sem |
| <i>t_r</i> | Tempo de retenção |
| WP | <i>Water products</i> |

Capítulo 1

Introdução

1.Introdução

1.1 Contextualização e Objetivos do trabalho

No último século, o crescimento exponencial da população mundial e a crescente preocupação com problemas de ordem ambiental, social e económica, colocou como prioridade dos órgãos políticos e económicos, a sustentabilidade das suas ações. Existe assim, uma visível procura das mais diversas organizações mundiais, de processos de produção mais eficientes e de baixo impacto ambiental. A valorização de resíduos industriais em produtos de valor acrescentado ou a sua reutilização como matéria-prima nesses ou noutros processos industriais, é um grande desafio à sustentabilidade das grandes indústrias de processos químicos, nomeadamente a indústria de papel, que gera anualmente cerca de 11 milhões de toneladas de desperdícios.¹⁻⁵

O trabalho de estágio apresentado neste relatório foi realizado na empresa Innovcat em colaboração com a Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, e teve como objetivo a valorização dos resíduos da casca da madeira da indústria de produção de papel, o que envolveu o estudo de vários processos de pré-tratamento e otimização das condições do tratamento hidrotérmico para a obtenção de um maior rendimento de bioprodutos e biomateriais de valor acrescentado, nomeadamente, o bio-óleo e o biochar. Este trabalho foi desenvolvido também em colaboração com a Europa&C Kraft Viana, S.A, localizada em Viana do Castelo, que gentilmente cedeu uma mistura de casca de pinheiro e eucalipto, um dos seus subprodutos do processo de produção de pasta de papel.

1.2 Apresentação da Entidade Acolhedora



U.PORTO Spin-off



Figura 1 - Instalações da Innovcat.

A Innovcat, www.innovcat.pt, (Figura 1), é uma spin-off da Universidade do Porto de base tecnológica, que visa a investigação e desenvolvimento, produção e comercialização de catalisadores sólidos e materiais funcionais inovadores para aplicações industriais em diversas áreas, nomeadamente na valorização: da biomassa; resíduos de gordura animal e óleos vegetais; resíduos e subprodutos industriais; e desperdícios orgânicos e inorgânicos.⁶

Todo o trabalho realizado na empresa tem como objetivo principal oferecer aos seus clientes uma variada gama de produtos, tecnologias e serviços, desde: tecnologia de processo para produção de biodiesel a partir de resíduos; catalisadores eficientes e personalizados de acordo com a necessidade do cliente; e materiais funcionais.⁶

A empresa tem vários projetos em curso dos quais se destacam:

1) Projeto CATALVALOR: este projeto ganhou um prémio na categoria indústria do concurso nacional de empreendedorismo da Acredita Portugal. Esta tecnologia está a ser patenteada com fundos de financiamento público, Norte 2020;

2) *Scale-up* de um catalisador desenvolvido na Universidade do Porto;

3) Projeto de valorização dos subprodutos da indústria de produção de pasta de papel, nomeadamente a casca de eucalipto e pinheiro, este projeto está a ser desenvolvido em parceria com a Europac Viana.

Com experiência em catálise e ciência de materiais, a Innovcat aposta assim em I&D para gerar valor através de novos produtos, novas tecnologias e formas viáveis de reduzir custos, de modo a tornarem-se competitivos no mercado.

1.3 Considerações/Aspetos Gerais

1.3.1 Desafios Energéticos

“... it is time to declare no more talk, no more excuses, no more ten-years studies, no more allowing the fossil fuel companies to manipulate and dictate the science and policies that affect our future. The world is now watching. You’ll either be lauded by future generations, or vilified by them. You are the last best hope of earth. We ask you to protect it, or we, and all living things we cherish, are history” – Leonardo DiCaprio em *“Before the Flood”*.⁷

Este é o grande desafio que atualmente o ser humano tem em mãos. Atualmente, é de conhecimento geral que os recursos naturais do nosso planeta se esgotarão num futuro não muito longínquo, e é por isso essencial que sejam tomadas medidas no sentido de encontrar soluções mais viáveis ecológica, económica e ambientalmente.⁸

A revolução energética é um destes desafios que passa por deixar para trás um mundo movido a energia nuclear e combustíveis fósseis para outro que funcione a energias renováveis, com base em matérias-primas alternativas às fontes de energia convencionais.⁹

Os biocombustíveis podem ser um elemento chave para um futuro sustentável. Podem ser produzidos a partir da matéria orgânica proveniente de várias fontes naturais e renováveis. Existem diferentes tipos de energias renováveis, desde a derivada da biomassa (como os biocombustíveis), à energia solar e eólica, e à energia das marés e geotérmica.¹⁰

1.3.2 A biomassa

Uma das maiores fontes de matéria-prima é a biomassa que encontramos nos resíduos e/ou desperdícios agrícolas e florestais, culturas de cereais e outros, resíduos industriais e agrícolas, etc.¹¹ Esta apenas garante cerca de 14% de energia a nível mundial, mas teoricamente tem potencial para poder fornecer 100%.¹²

A biomassa é maioritariamente constituída por compostos lenhinocelulósicos, nomeadamente, lenhina, celulose e a hemicelulose; encontrando-se em menor quantidade percentual os extrativos, que correspondem aos componentes de baixo peso molecular.^{1, 13-15}

A composição da biomassa florestal varia dependendo do tipo de espécie, idade, tipo de solo e localização geográfica e com a “divisão” estrutural, desde os ramos, tronco, raiz, casca e camada interior da madeira.^{1, 15} Para além disso, as espécies de árvores podem ser divididas em dois grandes grupos: as coníferas ou resinosas (*softwood*) como é o caso do pinheiro, e as folhosas ou não resinosas (*hardwood*) ao qual pertence o eucalipto.¹⁴ A tabela abaixo apresentada resume as diferentes percentagens de acordo com a composição química, para os dois grupos acima referidos, onde se pode observar que apesar de intervalos distintos, estas duas espécies são semelhantes na sua composição química principal.

Tabela 1 – Variação dos diferentes constituintes da biomassa de acordo com as espécies da biomassa florestal ^{1, 16}

| | Celulose | Hemicelulose | Lenhina | Extrativos |
|------------------|----------|--------------|---------|------------|
| Coníferas | 35 – 40 | 25 – 30 | 27 – 30 | 0 – 2 |
| Folhosas | 45 – 50 | 20 – 25 | 20 – 25 | 0 – 2 |

Com a tabela 2 é possível ainda verificar as diferenças da composição química entre a madeira em geral e a casca (produto em estudo).¹⁷

Tabela 2 - Composição de massa de polissacarídeos, lenhina e extrativos na madeira, e em especial na casca, dependendo se são coníferas ou folhosas¹⁷

| | Coníferas | | Folhosas | |
|-----------------|-----------|---------|----------|---------|
| Componente | Madeira | Casca | Madeira | Casca |
| Polissacarídeos | 66 – 72 | 30 – 48 | 74 – 80 | 32 – 45 |
| Lenhina | 25 – 30 | 40 – 55 | 18 – 25 | 40 – 50 |
| Extrativos | 2 – 9 | 2 – 25 | 2 – 5 | 5 – 10 |

A indústria de produção de papel que utiliza madeira das florestas, é também uma das fontes de resíduos ricos em biomassa e compostos lenhinocelulósicos.¹

A produção de papel é uma das indústrias com maior impacto económico em Portugal. Uma vez que se trata de produção em grande escala, são também gerados subprodutos em quantidades consideráveis, sendo os mesmos em maioria desperdiçados. A biomassa utilizada neste setor industrial é composta pela fibra de celulose útil e por uma camada exterior, a casca, que não é aproveitada no processo, mas descartada à entrada por pré-tratamento mecânico dos troncos de madeira. Neste caso, a biomassa deverá deter propriedades particulares, de modo a que o processamento de transformação em pasta de papel promova uma qualidade superior no produto final. Com isto, a casca torna-se num dos maiores remanescentes desta indústria, já que não apresenta qualidade para a produção de papel, e por isso é removida antes do processo.¹⁵

Contudo, a casca possui na sua constituição componentes com grande potencial, quer para a produção de bioprodutos com elevado valor comercial, quer como uma alternativa de matéria-prima aproveitada para a produção de biocombustíveis substitutos dos combustíveis fósseis.¹⁵

A celulose (Figura 2) é o composto orgânico em maior abundância na natureza, e o maior constituinte da biomassa. É um polímero constituído por cadeias lineares de glucose e possui elevada massa molecular (cerca de 100,000 g/mol).^{1, 18} Devido à sua estrutura este confere à casca, rigidez e resistência. Além disso, dada a forte ligação entre as suas cadeias, a celulose possui um elevado grau de cristalinidade, o que a torna insolúvel em água.^{15, 19}

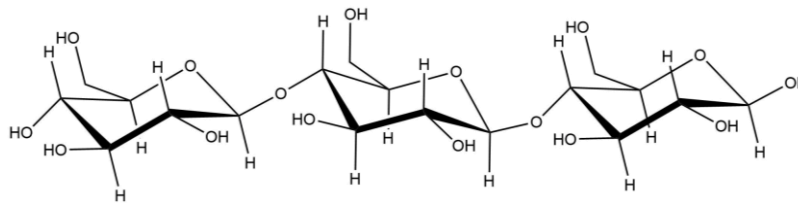


Figura 2 - Exemplo de parte de uma possível estrutura molecular da celulose.

Para além da celulose, a hemicelulose é o outro polissacarídeo presente na casca. A hemicelulose (Figura 3) liga-se à molécula da celulose por ligações de hidrogénio, e à lenhina por interações covalentes.²⁰ Esta é um polímero formado por cinco monómeros: xilose e arabinose - açúcares C-5, e por galactose, glucose e manose - açúcares C-6.¹⁵ Em comparação com a celulose, esta é facilmente solúvel graças à sua estrutura mais irregular, ficando também mais suscetível de degradação quando submetida a tratamentos químicos e térmicos aplicados à biomassa.^{15, 19}

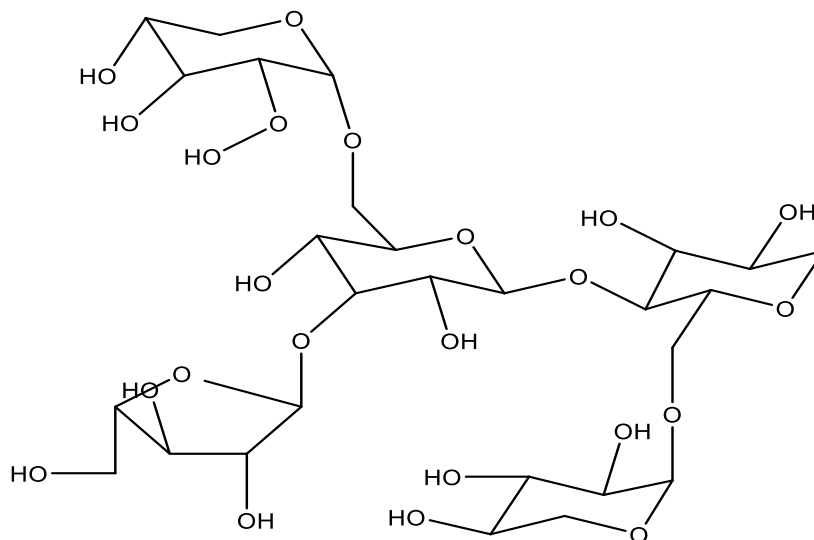


Figura 3 – Exemplo de parte de uma possível estrutura molecular da hemicelulose.

A lenhina é o polímero aromático predominante na natureza e o segundo componente macromolecular mais abundante. Esta é composta maioritariamente por três monómeros que fazem parte da sua base estrutural: o álcool p-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 4).^{19, 21-22}

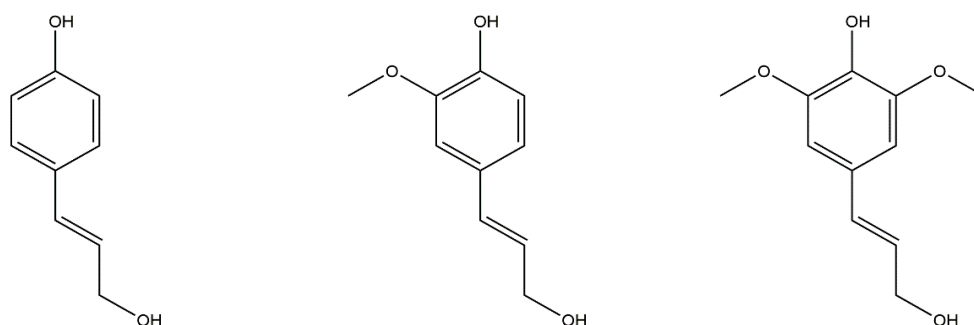


Figura 4 - Álcool p-cumarílico, coniferílico e sinapílico.

A lenhina confere rigidez e coesão à estrutura da casca, sendo que preenche os espaços vazios entre a celulose e a hemicelulose, acabando por as agregar e envolver (Figura 5).^{21, 23}

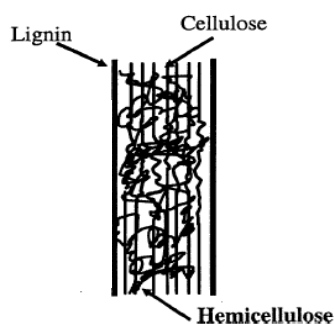


Figura 5 - Representação gráfica da estrutura da casca (adaptada da referência 22).

Os extrativos são compostos orgânicos lipofílicos e hidrofílicos de baixo peso molecular.¹⁴

1.3.3 A valorização dos resíduos lenhinocelulósicos

O processo e economia relacionados com a produção da pasta de papel é altamente influenciado pelo aproveitamento dos seus subprodutos. Atualmente estão a ser realizados esforços de maneira que a indústria de produção de papel colabore com a indústria química para que sejam exploradas novas abordagens de reaproveitamento de subprodutos da biomassa para a produção de novos bioprodutos e biomateriais de valor acrescentado que assentem no conceito de biorefinaria. Esses produtos podem ser matérias-primas ou biocombustíveis capazes de substituir os combustíveis derivados do petróleo.^{12, 24}

Os resíduos da madeira que não são usados na linha de produção de pasta de papel - devido à sua baixa qualidade - podem ser tratados de diferentes formas (Figura

6)¹, utilizando métodos físico-químicos; métodos bioquímicos onde são usadas bactérias, microrganismos e enzimas; ou processos termoquímicos, em que os existentes e mais usados são a pirólise, a gaseificação e a liquefação.²⁵

A pirólise é um processo de decomposição termal que ocorre na ausência de oxigénio, exceto no caso da combustão parcial onde é permitido fornecer energia térmica necessária para o processo. A gaseificação envolve a conversão de materiais que contêm carbono, como a biomassa, em gases e produtos químicos úteis. Requer um meio para a reação e uma temperatura entre 600 a 1300°C. A mistura de gases resultante é chamada de gás de síntese (*syngas*). O meio de gaseificação pode ser água supercrítica ou gasosa (ar, vapor, O₂) e tem uma grande influência sobre a composição do gás de síntese. A vantagem da gaseificação é que a queima de gás de síntese é mais eficiente do que a combustão direta do combustível.¹

De entre os métodos apresentados e após algum trabalho de pesquisa, o processo escolhido foi a liquefação hidrotérmica (explicado no subcapítulo seguinte). Este processo dá origem a um líquido viscoso, o bio-óleo; e à formação de um sólido, designado por biochar.²⁶

O bio-óleo é um líquido castanho escuro, viscoso e uma complexa mistura de compostos oxigenados e de uma quantidade de hidrocarbonetos, resultante da decomposição dos constituintes principais da casca, a lenhina, celulose e hemicelulose.²⁷⁻²⁸ O biochar é definido como um sólido poroso, rico em carbono gerado pela decomposição térmica da biomassa num reator com pouco (ou nenhum) ar disponível e a temperaturas altas. Ou seja, este é a matéria orgânica carbonizada resultante do processo de liquefação hidrotérmica (LH).^{26, 29-30}

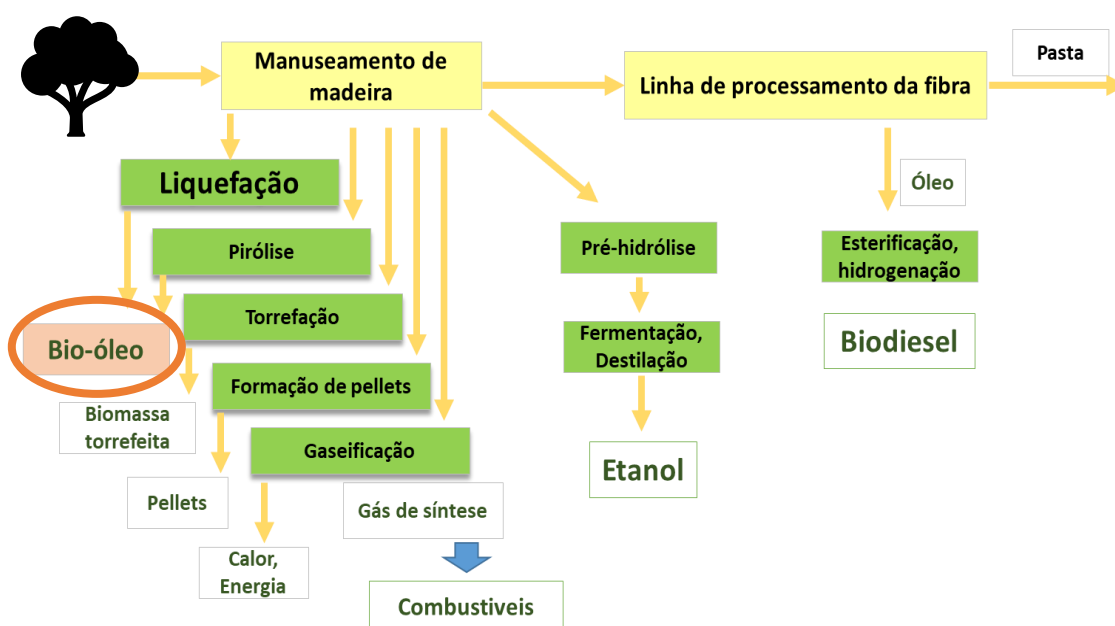


Figura 6 - Processamento da celulose e as tecnologias alternativas na produção de biocombustíveis.¹

A composição do bio-óleo obtido depende do tipo de biomassa e das condições a que a mesma é submetida.²⁷

A celulose e hemicelulose presentes na casca, sofrem decomposição pelo processo de LH dando origem aos correspondentes açúcares C5 e C6. Por sua vez, estes podem ser também convertidos (pelo mesmo tratamento) às correspondentes moléculas base/plataforma, como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural – 5-HMF, que pela sua versatilidade podem ser posteriormente convertidas em inúmeras moléculas de valor acrescentado.²⁰ Por outro lado, a lenhina pode ser degradada ou despolimerizada nos seus monómeros, tais como os guaiacóis, fenóis e seus derivados com potencial na indústria química, farmacêutica, agroalimentar, cosmética, entre outras.¹⁹⁻²⁰

Os compostos fenólicos e derivados, presentes no bio-óleo têm um grande potencial como aditivos para combustíveis, como antioxidantes na indústria agroalimentar e como precursores para produtos químicos (pesticidas, corantes, cosméticos e produtos farmacêuticos), e na produção de resinas.³¹ Os restantes componentes individuais, como os aldeídos, furanos e ácidos orgânicos presentes no bio-óleo podem também ser usados diretamente como químicos.³²

O bio-óleo, pode ser empregue na geração de energia elétrica em caldeiras, turbinas, entre outros; ou mesmo usado diretamente como combustível pesado (*heavy fuel oil*) ou transformado para ser utilizado como combustível convencional de transportes em forma de diesel, gasolina e combustível para aviação (querosene, metano).^{1, 26}

O biochar, definido como um sólido poroso rico em carbono, produzido pela decomposição térmica da biomassa, tem também diversas aplicações. Este possui propriedades físicas e químicas, que permite ao mesmo ser convertido em distintas formas de matérias-primas e usado como recurso para produção de energia. Estas características conferem ao biochar a possibilidade de ser funcionalizado e empregue em diferentes áreas. Assim, o biochar pode ser utilizado como catalisador e suporte para outros catalisadores, fertilizante de solos, precursor e aditivo em biocombustíveis, e adsorvente na remoção de contaminantes presentes na água e no ar (capturando e armazenando CO₂).^{26, 30, 33-34}

1.3.4 Processos: pré-tratamento e tratamento

Embora a indústria de aproveitamento dos constituintes da biomassa já possua um grande passado, a dificuldade em separar cada componente da biomassa, limita a sua utilização e impede a sua transformação economicamente viável em produtos de

valor acrescentado. Um processo ideal para a valorização da casca da madeira em bio-óleo e bioprodutos derivados de moléculas plataforma, seria uma separação dos três grandes componentes da biomassa anteriormente mencionados. Os processos de pré-tratamento aplicados na biomassa, quer sejam de base química, física ou biológica, alteram e/ou eliminam restrições a nível estrutural e de composição de modo a gerar maior quantidade de açúcares extraídos a partir da celulose e hemicelulose.^{21, 24}

A separação da lenhina dos restantes constituintes é feita por aplicação de um pré-tratamento à casca.^{19, 21, 35} De acordo com a literatura, existe uma variedade de testes realizados com o auxílio do ultrassons, estando descritos alguns que se executaram para o efeito, como os pré-tratamentos em meios alcalinos, com líquidos iónicos, solventes orgânicos, e ácidos.³⁶ A eficácia do pré-tratamento aplicado depende de fatores como: as características da biomassa; a duração do pré-tratamento; a frequência e potência do aparelho; o meio líquido; e a temperatura não controlada, gerada pelo instrumento.³⁶

O esquema da figura 7 demonstra e resume os pré-tratamentos químicos e físico-químicos mais aplicados na biomassa.

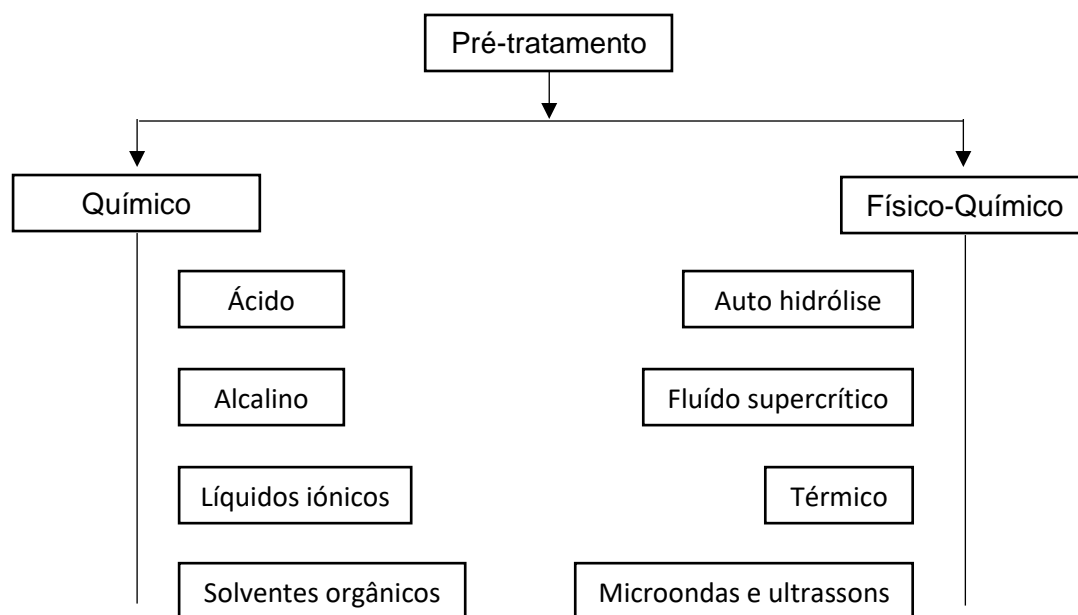


Figura 7 - Representação gráfica dos pré-tratamentos químicos e físico-químicos (adaptada da referência 20).

Todos estes pré-tratamentos possuem vantagens e desvantagens, e é importante perceber que tipo de biomassa se quer tratar e definir bem qual o objetivo do pré-tratamento.

O ultrassons trata-se de um pré-tratamento físico-químico capaz de hidrolisar a hemicelulose e a lenhina, e que permite um acesso melhorado às moléculas de celulose nas seguintes fases da hidrólise. Para além disso, reduz o tamanho da partícula aumentando consequentemente a extração de açúcares.^{20, 36} Este tipo de pré-tratamento remove a lenhina que se encontra na biomassa usando o único método suficientemente energético com capacidade para o fazer, o ultrassons. Para além disso, em comparação com os outros processos, este é aquele que produz maior efeito.³⁶

A hidrólise ácida (pré-tratamento químico) em combinação com o físico-químico precedentemente referido (ultrassons), promove a celulose a açúcares, através da sonicação.³⁷ A sonda ultrassónica é outro método com o mesmo propósito do banho ultrassónico, mas usando um solvente mais verde do ponto de vista da sustentabilidade industrial: a água.³⁷⁻³⁸

A LH é um tratamento hidrotérmico aplicado à biomassa para gerar biocombustíveis líquidos. Consiste num processo em que o solvente usado é a água, que ocorre a partir de 250 até 380° C, a pressões entre 5 e 30 MPa, e num tempo de reação que pode ir de 5 min a 1 hora.^{37, 39}

As condições desta reação vão de encontro a temperaturas que permitem a integridade dos anéis aromáticos, favorecendo a origem de compostos aromáticos.⁴⁰ Para além disso, é um tratamento hidrotérmico com capacidade de gerar uma grande e diferente gama de compostos químicos, como a vanilina, fenóis, aldeídos, entre outros.⁴¹

É atualmente o procedimento mais promissor, mais amigo do ambiente, e a nível económico, o mais viável. Isto deve-se à utilização da água como solvente (mais abundante, barato e amigo do ambiente), e em condições menos críticas do que as da pirólise (processo que dá origem ao mesmo bio produto – o bio-óleo). Para além disso, este não necessita que a casca esteja seca, utiliza temperaturas mais baixas, e o bio-óleo originado contém menor quantidade de oxigénio e teor de água do que os processos que formam os mesmos bioprodutos.^{19, 37, 39, 41}

1.4 Técnicas de Caraterização

A fase líquida do pré-tratamento será caraterizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) de forma a confirmar a presença dos monómeros resultantes da degradação da celulose e hemicelulose, tal como descrito na literatura.^{19-20, 27}

Por outro lado, a composição do bio-óleo será analisada por diferentes técnicas de caraterização, após os processos a que será submetido.²⁷ Desta forma, todos os HO (*heavy bio oil*) e LO (*low bio oil*) serão estudados através de técnicas espetroscópicas

como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR), e a ressonância magnética nuclear de próton e de carbono (RMN – ^1H e ^{13}C); e por técnicas cromatográficas (GC e GC-MS). Cada técnica terá um diferente propósito: com o FTIR-ATR será possível identificar os grupos funcionais presentes no bio-óleo; o GC-MS permitirá identificar e quantificar os compostos em maior abundância nas amostras analisadas; e com o RMN de próton e de carbono identificar-se-á as ligações químicas existentes entre as moléculas.²⁷

No caso do biochar (Figura 8), este será caracterizado por análise elementar (AE) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A última referida tem como objetivo identificar os grupos funcionais existentes no biochar; e a análise elementar, quantificar a composição elementar dos compostos analisados (C, H, N e S).^{27, 42}



Figura 8 - Imagem de um biochar obtido no laboratório.

Capítulo 2

Parte Experimental

2. Parte Experimental

2.1 Reagentes e Solventes

A casca da madeira foi cedida pela Europac, de Viana do Castelo - empresa que se encontra presente em todos os setores da indústria do papel e do cartão para embalagem.

Nos pré-tratamentos aplicados foi apenas utilizado ácido sulfúrico, com pureza de 95-97% adquirido à Merck e água da torneira com pH de 7,92.

Os açúcares utilizados como padrões nas análises efetuadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram: D-frutose e D-glucose anidro, ambas com uma pureza $\geq 99\%$, adquiridas à Sigma-Aldrich e LabKem, respetivamente, e a xilose com pureza $>99\%$ também fornecida pela Sigma-Aldrich.

Para conferir o pH das fases aquosas dos pré-tratamentos após neutralização, foram usadas tiras de pH adquiridas à Whatman.

O acetato de etilo, utilizado como solvente para extração das fases líquidas e sólidas retiradas do reator após os processos A-I; assim como, o tolueno usado na mistura de solventes para a hidrólise; e o tetrahydrofurano (THF) usado como solvente nas amostras para análise de GC-MS, foram adquiridos à empresa Fischer Scientific.

Como catalisador no processo H e I foi utilizada uma resina comercial, a Amberlyst™ 45 adquirida à DOW.

Por sua vez, o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO d_6) (99,80% D) usado como solvente nas amostras para análise espectroscópica de RMN 1H e ^{13}C , assim como o acetona deuterada (C_3D_6O) e o metanol deuterado ($MeOD - d_4$), foram obtidos à Eurisotop, e o clorofórmio deuterado ($CDCl_3$ 99,8 atom % D) à Sigma-Aldrich.

2.2 Equipamentos

A casca recebida no laboratório foi previamente seca em forno e moída num moinho ultracentrífugo ZM 200 da marca Retsch. Este aparelho permite uma redução rápida do material em questão, para tamanho da partícula na ordem dos 75 micrómetros a uma velocidade de 10 000 rotações por minuto (rpm). Este processo foi efetuado no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, com o apoio do Professor Manuel Azenha.

O banho ultrassónico de modelo Sonorex Super RK 106, utilizado para efetuar os pré-tratamentos referentes ao processo A foi adquirido à Bandelin. Feito de aço inoxidável, a sua frequência é de 35 kHz.

A sonda ultrassónica, empregue nos pré-tratamentos efetuados à casca no processo B, foi adquirida à The Vibra Cell™, tendo como diâmetro de ponta 13mm, volume do vaso de reação de 10-250 mL e sendo de alta intensidade. Esta foi usada a 60% da sua potência máxima (500 W) durante um período de 2 e 4 horas.

Os tratamentos de liquefação hidrotérmica (LH) foram obtidos num reator (*batch*) autoclave Parr HT 4570 com um vaso de reação com capacidade de 600 mL. Um controlador Parr 4848 permitiu o controlo digital da temperatura e um ajuste manual da velocidade de agitação e da pressão externa aplicada.

As fases líquidas obtidas após filtração dos pré-tratamentos foram analisadas por HPLC, num cromatógrafo Knauer K -1001, com uma coluna de troca aniónica, Aminex GRACE 300 x 7,8 mm, e um detetor RI (Knauer K -2401). O gradiente isocrático foi realizado a 50°C, durante 60 minutos e com um fluxo de 0,6 mL/min. O eluente usado foi uma solução de ácido sulfúrico a 5 mM.

As primeiras quatro amostras de bio-óleos (BO) e as restantes amostras de bio-óleo separadas e designadas por “*heavy oil*” (HO) foram analisadas por cromatografia gasosa (GC-FID) num cromatógrafo gasoso Thermo Scientific Trace 1300. Em todas as experiências, o hidrogénio foi o gás de arraste ($30 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) e a coluna usada foi TRB-5 (30 m x 0,25 mm diâmetro interno; 0,25 μm de espessura). A seringa utilizada para a injeção da amostra foi obtida à Thermo Scientific, 10 μL (injetando-se 1 μL de cada amostra dissolvida em tetrahidrofurano - THF) SYR FN 50mm, de calibre 26 e ponta com corte em bisel. A temperatura do injetor foi de 260°C e a do detetor de 280°C, com o fluxo do gás de arraste (hélio) mantido constante a 1,0 mL/min. A coluna foi aquecida a 50°C durante 2 min, seguida por um aumento de temperatura de 50°C/min até 200°C, onde foi mantida constante durante 2 min; por fim, a temperatura foi aumentada até 280°C subindo 20°C/min, e mantendo-se constante durante 8 min, perfazendo assim o programa de temperaturas um tempo total de 19 min. (Processo adaptado da referência 26)

As mesmas amostras foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espetrometria de massa usando um cromatógrafo GC-MS ISQ Single Quadrupole MS, Autosampler AI 1310, com uma coluna TG-5MS TraceGold da Thermo Scientific (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano; 0,25 μm (espessura) x 0,25 mm (diâmetro interno) x 60 m (comprimento)). Para efetuar a análise de cada amostra foi injetado 1 μL de amostra dissolvida em tetrahidrofurano ($t_r \approx 4,07 \text{ min}$) (0,15 g 10 mL⁻¹ THF) na coluna,

tendo sido o programa de temperatura igual ao referido para a cromatografia gasosa. O espectrómetro de massa usou uma temperatura da linha de transferência de 250°C e uma temperatura do detetor quadrupole simples. A área dos picos gerados e que são visíveis no cromatograma pode ser utilizada para determinar as quantidades relativas de cada composto na mistura. (Processo adaptado da referência 26)

As análises de RMN efetuadas aos BO e HO selecionados, foram realizadas nos Espectrómetros Bruker Avance III 400 MHz, com frequência em ^1H de 400,14 MHz e ^{13}C de 100,63 MHz. No caso das análises de ^{13}C , as condições usadas foram a janela espectral 25000 Hz, com tempo de relaxação de 5 s, tempo de aquisição de 1,31 s e 10000 scans. (Processo adaptado da referência 47)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de todas as amostras sólidas resultantes do processo A-C e designados por biochar foram obtidos com um espectrofotómetro Jasco Modelo Série 460 Plus. Foram efetuados 64 ciclos de varrimento com resolução de 4 cm^{-1} num intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

Os BO, HO e LO foram todos analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR). As amostras são posicionadas no cristal de diamante e os seus espectros são obtidos em tempo real. Tal como no FTIR, foram realizados 64 ciclos de varrimento com resolução de 4 cm^{-1} num intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

A análise elementar (AE) efetuada às amostras sólidas de biochar obtidos, foi realizada usando um aparelho LECO CHNS-932, com um tamanho de amostra definido entre 0,01 e 2,0 mg, com precisão e reprodutibilidade inferiores a 0,3 e 0,2%, respetivamente. A aquisição da percentagem de carbono (C), hidrogénio (H), nitrogénio (N) e enxofre (S) através desta técnica demorou três minutos, tendo a de oxigénio (O) sido alcançada por diferença. Esta análise foi efetuada na Unidade de Análise Elementar da Universidade de Santiago de Compostela.

2.3 Procedimentos Usados

Antes de utilizar a casca como matéria-prima para a produção de bioprodutos, biocombustíveis, ou biomateriais esta foi lavada com água da torneira (tendo em conta que o objetivo é obter um processo industrial viável) e seca, de modo a ser possível se levar ao moinho ultracentrífugo onde a mesma foi moída.

A preparação da casca da madeira torna-se assim um passo comum a todos os procedimentos que serão seguidamente apresentados.



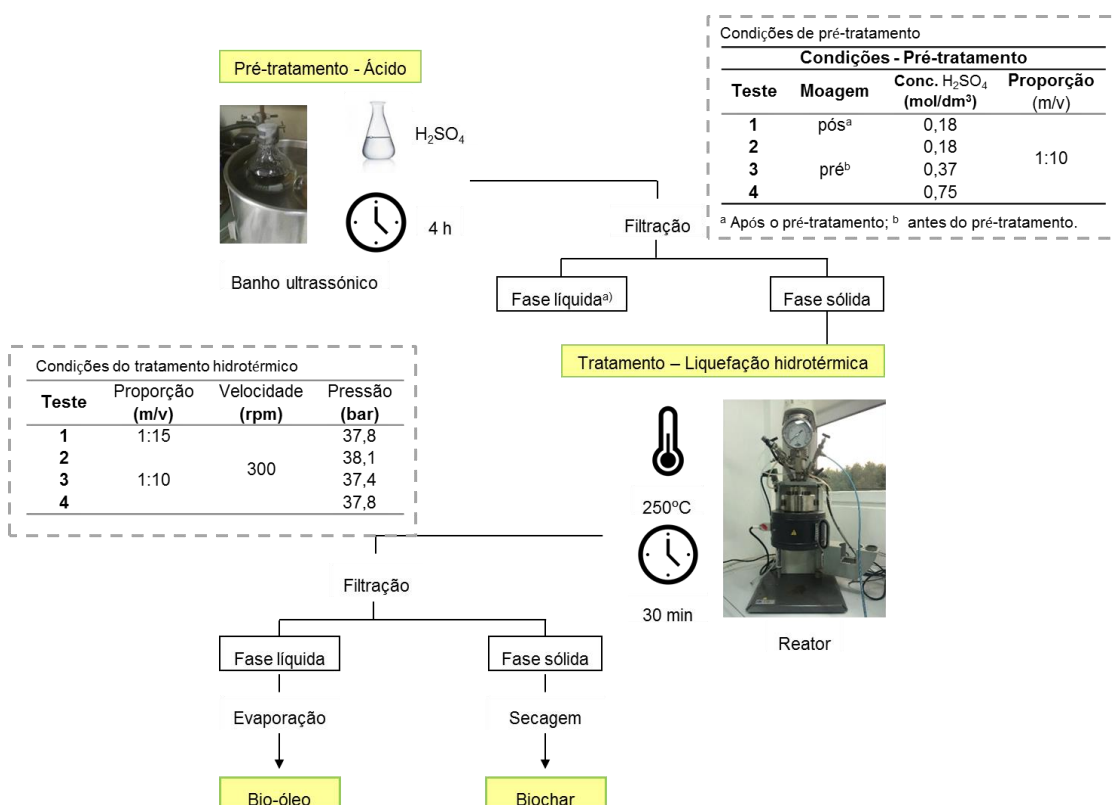
Figura 9 - Preparação da casca da madeira: processo comum a todos os procedimentos efetuados.

2.3.1 Processo A

Em concordância com a literatura, o banho ultrassónico em meio ácido foi a solução encontrada. Assim, este processo consistiu num pré-tratamento ácido realizado à casca, em que é usado ácido sulfúrico com o propósito de extrair os açúcares, monómeros dos compostos maioritários que compõem a casca. Para avaliar se o efeito de uma maior ou menor acidez do meio no pré-tratamento resultava num aumento de extração, variou-se as concentrações do ácido utilizado.³⁶ A concentração desta solução foi sendo aumentada (fator variável) de modo a que esse objetivo fosse atingido. O tempo do pré-tratamento foi escolhido com base nas dimensões da casca utilizada, já que para o primeiro teste a casca não se encontrava moída, ao contrário dos seguintes; tal como na capacidade do equipamento usado (ultrassons). Após este pré-tratamento, foi efetuada uma filtração para separar a fase líquida da fase sólida, em que a primeira foi analisada por HPLC, para se verificar se os polissacarídeos foram de facto extraídos sob a forma de monómeros. A fase sólida foi lavada com água da torneira até se atingir um pH neutro, para ser posteriormente utilizada no processo de liquefação hidrotérmica. Assim, a fase sólida (casca) foi colocada no reator em conjunto com água (proporção de 1 para 10 m:v) a 250°C, durante 30 minutos e a 300 rotações por minuto (rpm), sem purga de ar nem pressurização externa. No fim do tratamento realizou-se uma nova filtração, onde a fase líquida foi evaporada até ser obtido o bio-óleo, e a fase sólida foi seca na estufa a 100°C (pelo menos 1 dia) obtendo-se biochar.

Para tornar mais perceptível todos os procedimentos postos em prática nos vários processos realizados, estes serão apresentados em forma de esquema, tal como as condições dos mesmos em tabelas.

Os pré-tratamentos escolhidos foram baseados e selecionados de modo a utilizar os instrumentos que a empresa - onde se realizou o estágio - tem ao seu dispor: o banho ultrassónico e a sonda ultrassónica. Tornando, deste modo, o processo mais em conta para a firma.

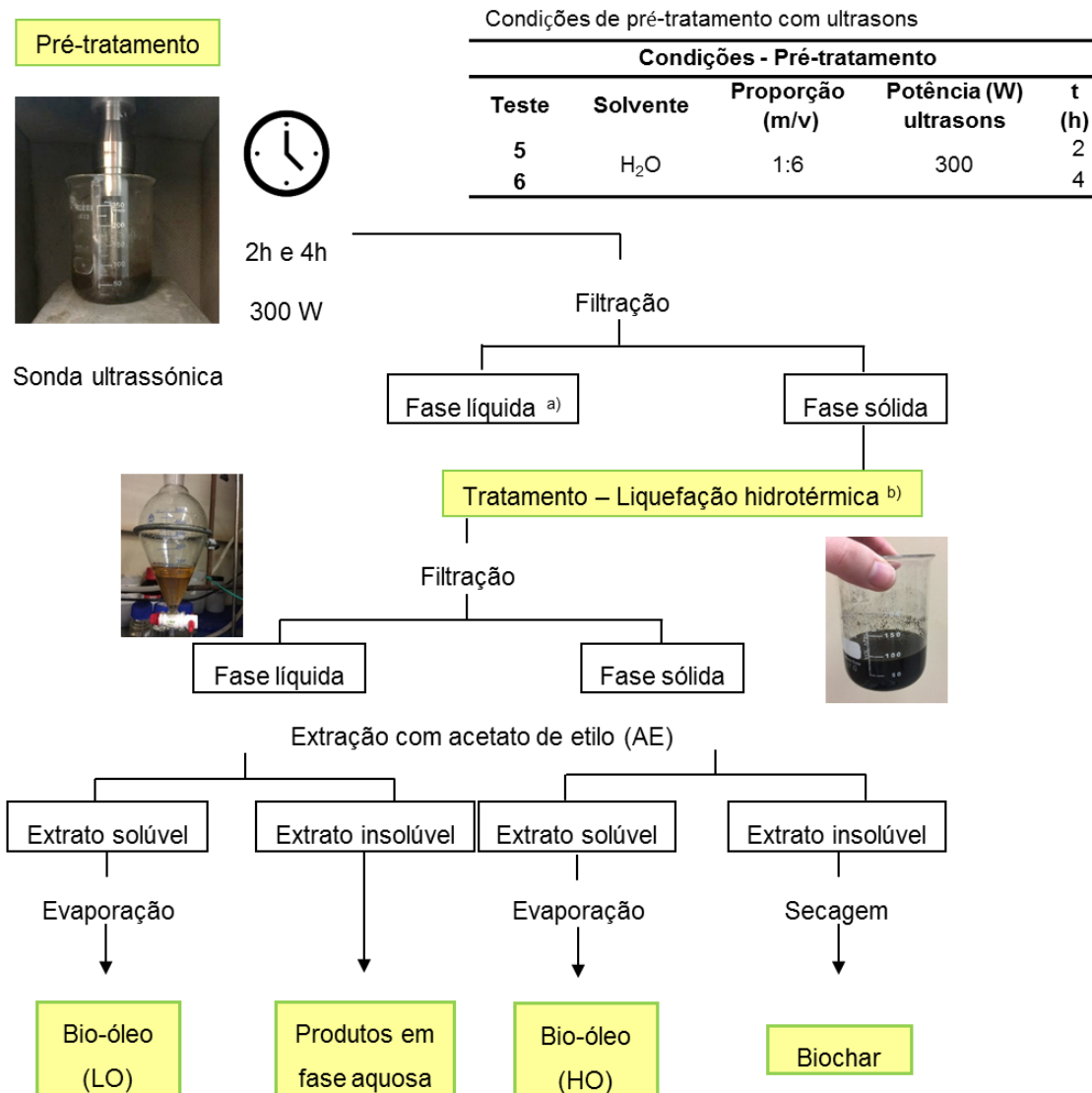


a) Fase analisada por HPLC

Neste processo foram efetuados 4 testes diferentes, mantendo algumas variáveis do pré-tratamento, nomeadamente o tempo, a proporção de ácido e o banho de ultrassons, variando apenas a concentração de ácido sulfúrico do meio, e no 2º, 3º e 4º testes a moagem foi realizada do pré-tratamento.

Após filtração da fase sólida resultante do pré-tratamento, e após a sua lavagem até um pH neutro, esta foi colocada no reator, a 250°C durante 30 min, em que a única condição variável foi a proporção de 1:15 para 1:10 (m/v) do 1º para o 2º teste. Em todos os testes não houve pressurização externa com N_2 nem purga de ar.

2.3.2 Processo B



a) Fase analisada por HPLC.

b) Condições iguais às do Processo A, anteriormente referido.

Tabela 3 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado nos testes do Processo B

| Teste | Proporção (m/v) | T (°C) (30 min) | Velocidade (rpm) |
|-------|-----------------|-----------------|---------------------|
| 5 | 1:10 | 250 | 300 |
| 6 | | | s/ pressurização |

No processo B, o banho ultrassónico foi substituído pela sonda ultrassónica, tendo sido efetuados 2 testes. A diferença entre os mesmos esteve no pré-tratamento, onde se variou o tempo de permanência na sonda (2 e 4h), e no tratamento hidrotérmico, onde a proporção diminuiu de 1:15 para 1:10 (m/v) em relação ao processo anterior (de modo a diminuir a quantidade de solvente utilizado, sendo que a nível industrial é muito importante, havendo assim menos gastos e menos produção de águas residuais, baixando por sua vez, os custos de produção).

Neste processo introduziu-se uma nova abordagem: extrações líquido-líquido do bio-óleo com acetato de etilo. Este é um solvente orgânico com uma polaridade moderada semelhante ao bio-óleo bruto, e que permite a extração do mesmo em duas fases distintas.^{26, 43} Para além disso, como o bio-óleo contém água e alta viscosidade, a extração vai melhorar a qualidade e estabilidade do mesmo.⁴⁴ Nas duas extrações é obtido bio-óleo, ao qual são dadas diferentes designações, o *low bio-oil* (LO) (da fase aquosa) e o *heavy bio-oil* (HO) (da fase sólida). As extrações insolúveis são designadas por produtos aquosos (water products - WP) e biochar (após secagem).

2.3.3 Processo C

Um dos objetivos deste trabalho foi a obtenção de bio-óleo através de um processo economicamente viável e eficiente. Tendo-se verificado que os pré-tratamentos efetuados possuíam gastos de ácidos, água e energia, o que levava a um grande impacto de custos a nível industrial, decidiu-se eliminar o passo relativo de pré-tratamento. Assim, avaliou-se a utilização da casca diretamente no reator.

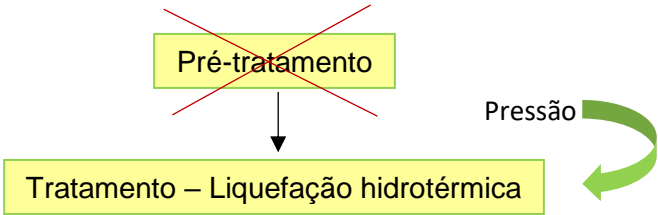


Tabela 4 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado nos testes do Processo C

| Teste | Proporção (m/v) | T (°C) (30 min) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| 7 | 1:8 | 250 | 300 | s/ pressurização |
| 8 | | | | 5 bar (N ₂) |

No processo C foram realizados dois testes, em que no segundo foi introduzida uma nova variável, pressurização externa com azoto (5 bar), e uma alteração à proporção casca:água, com diminuição de água utilizada face aos processos anteriores (proporção de 1:8). Foram mantidas todas as restantes condições para o tratamento hidrotérmico, idênticas às do Processo A.

2.3.4 Processo D

No processo D foi realizado um segundo tratamento hidrotérmico à fase sólida que era obtida após a primeira liquefação hidrotérmica.

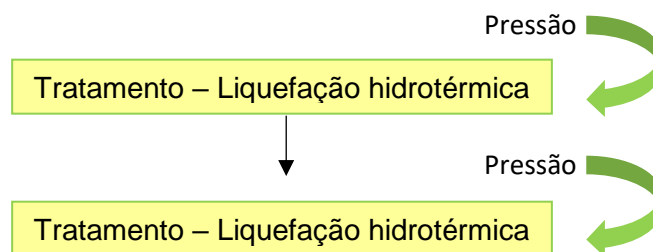


Tabela 5 - Condições do primeiro tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo D

| Teste | Proporção (m/v) | T (°C) (30 min) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 9 | 1:8 | 250 | 300 | 10 bar (N ₂) |

Tabela 6 - Condições do segundo tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo D

| Teste | Proporção (m/v) | T (°C) (30 min) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 9 | 1:20 | 250 | 300 | 10 bar (N ₂) |

Como é possível averiguar, as condições no primeiro e segundo tratamento hidrotérmico são semelhantes às dos processos já apresentados. As alterações feitas foi a introdução de azoto no meio reacional (com purga prévia de ar) para garantir uma atmosfera inerte dentro do reator.

2.3.5 Processo E

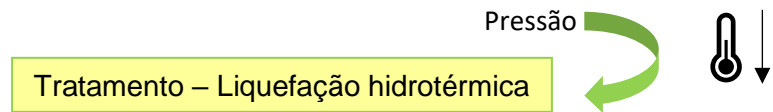


Tabela 7 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo E

| Teste | Proporção (m/v) | T (°C) (30 min) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 10 | 1:8 | 200 | 300 | 10 bar (N ₂) |
| 11 | | | | 20 bar (N ₂) |

Neste procedimento, os testes efetuados tinham como objetivo perceber a diferença nos produtos obtidos, após uma diminuição de temperatura face aos processos anteriores; e a diferença entre testes com pressões diferentes à mesma temperatura.

2.3.6 Processo F

Para este processo manteve-se a temperatura (200°C) e a pressão (10 bar) utilizadas no procedimento anterior, tendo-se aumentado o tempo do tratamento hidrotérmico para 60 minutos.

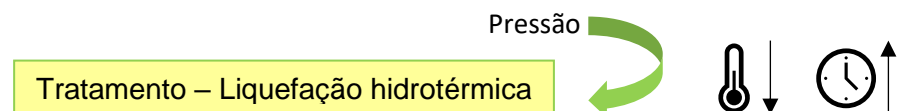


Tabela 8 - Condições do tratamento hidrotérmico aplicado no teste do Processo F

| Teste | Proporção (m/v) | T (°C) (60 min) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 12 | 1:8 | 200 | 300 | 10 bar (N ₂) |

2.3.7 Processo G

Para este teste reuniu-se a fase líquida de três dos pré-tratamentos feitos no processo A com vista a extrair possíveis produtos com valor acrescentado. A temperatura foi reduzida para 120°C tornando-se este tratamento numa hidrólise ácida.

Junção de 3 pré-tratamentos do Processo A

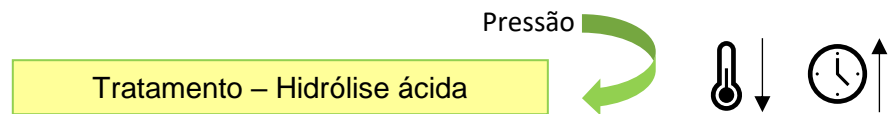
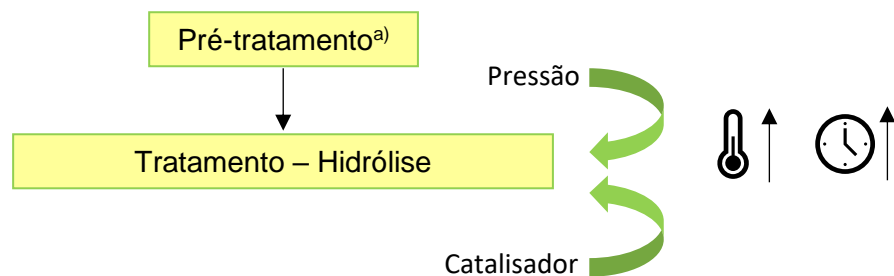


Tabela 9 - Condições da hidrólise ácida aplicada no teste do Processo G

| Teste | T (°C) (60 min) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 13 | 120 | 300 | 10 bar (N ₂) |

2.3.8 Processo H



a) Igual ao teste 5

Tabela 10 - Condições da hidrólise aplicada no teste do Processo H

| Teste | Catalisador | T (°C) (2h) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------|----------------|---------------------|--------------------------|
| 14 | Amberlyst™45 | 175 | 300 | 10 bar (N ₂) |

b) Tratamento (hidrólise) realizada à fase líquida do pré-tratamento

c) Tratamento (hidrólise) realizada à fase sólida do pré-tratamento

Neste caso, voltou a introduzir-se o pré-tratamento com a sonda ultrassónica em meio aquoso, tendo sido o pré-tratamento realizado em 2 horas. Este foi seguido por uma hidrólise aplicada quer à fase líquida quer à fase sólida retiradas do pré-tratamento.

O tratamento aplicado foi realizado durante 2 horas e contou com a presença de um catalisador sólido, tendo a temperatura sido alterada, face ao processo anterior, para levar o mesmo à sua capacidade máxima.

Os catalisadores desempenham um papel importante no que toca ao processo hidrotérmico. Estes ajudam num aumento de rendimento e qualidade do bio-óleo, reduzem a formação de biochar, e inibem reações secundárias.^{37, 41}

Como qualquer outro componente de uma reação, a atividade dos catalisadores depende das propriedades da biomassa, e das condições a que se dá a reação de liquefação hidrotérmica.

A literatura descreve catalisadores homo e heterogéneos, e apresenta o primeiro grupo como os mais capazes de ajudar no tratamento hidrotérmico.³⁷ Dentro dos homogéneos fazem parte os catalisadores ácidos, que têm como desvantagens corroerem os equipamentos e carbonizarem parte da biomassa durante a liquefação; e os alcalinos que dificultam a formação de biochar e favorecem a formação de bio-óleo, mas têm baixa eficiência.⁴¹

Procedeu-se à utilização da amberlyst 45 como catalisador no processo de hidrólise.

2.3.9 Processo I

Por último, o pré-tratamento foi novamente um passo retirado, tendo sido todo o restante processo mantido igual ao anterior.

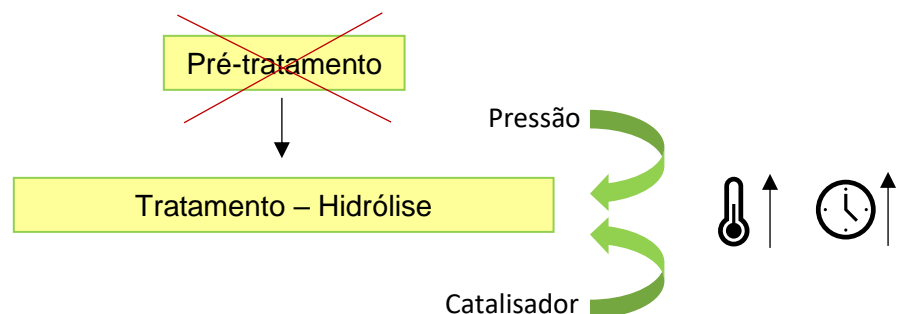


Tabela 11 - Condições da hidrólise aplicada no teste do Processo I

| Teste | Catalisador | T (°C) (2h) | Velocidade (rpm) | |
|-------|--------------|----------------|---------------------|--------------------------|
| 15 | Amberlyst™45 | 175 | 300 | 10 bar (N ₂) |

Capítulo 3

Resultados obtidos e discussão

3. Resultados obtidos e discussão

As tabelas 12 e 13 apresentam as quantidades de biomassa e de solvente que foram utilizados, a quantidade de produtos que se conseguiu obter, e as percentagens de conversão em bio-óleo e biochar. É de realçar que nos últimos testes efetuados não se dá parecer da massa de biochar obtido, isto porque, nas condições a que o tratamento é efetuado, o sólido final deixa de se designar biochar, portanto passará a designar-se sólido residual. Todas as massas (m) estão apresentadas em gramas (g), e todos os volumes (v) em mililitros (mL). Nas tabelas 12 e 13, para a massa de bio-óleo obtido, os valores apresentados nos primeiros quatro testes referem-se aos BO, do quinto ao décimo segundo teste, os primeiros valores apresentados são referentes aos LO e os segundos aos HO, e para os testes 13, 14 (liq. e sol.) e 15, os valores são os alusivos aos LO.

Através das tabelas é possível concluir que o teste onde se obteve uma maior percentagem de HO foi o 9, possivelmente por passar por dois tratamentos hidrotérmicos e acabar por se conseguir extrair mais bio-óleo; seguidamente com o teste 6 com a obtenção de 1,9% de HO (bio-óleo com grande presença de ésteres, ácidos, furanos, compostos fenólicos e cetonas), processo este onde se efetuou um pré-tratamento, facilitando provavelmente, todo o tratamento hidrotérmico e conseguindo-se assim esta percentagem não muito significativa para as condições a que os testes foram efetuados.²⁶ O teste que deu origem a um menor rendimento de HO foi o 10, onde foi usada uma temperatura mais baixa (200°C), o que poderá ter contribuído para um rendimento mais baixo.

No que diz respeito ao LO (bio-óleo com presença de cetonas, álcoois e compostos fenólicos), com o teste 7 foi alcançado um rendimento de 5,0%. Comparado com os restantes testes, neste houve uma diminuição da quantidade de água em relação à massa de casca utilizada, causa esta que pode ser significativa para a percentagem obtida. Em contrário, o teste 14 (fase sólida) e a segunda parte do teste 9 apresentaram em conjunto, a menor percentagem de LO. No teste 14 (fase sólida) o motivo para tal rendimento talvez se deva a que apesar do tempo do tratamento hidrotérmico ter sido muito maior, o facto da temperatura ter sido diminuída poderá pôr em risco a extração desejada. No caso da segunda parte do teste 9, talvez porque a percentagem de HO foi a maior e isso teve um impacto negativo no rendimento do LO.

Tabela 12 - Dados das massas e volumes usados no tratamento hidrotérmico, e os resultados e percentagens obtidas

| | | | | | Rendimento (%) | | | | |
|--------------|-----------------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|----------------|-----|--------------|---------|---|
| Teste | m (sólido inicial usado) | v _{H2O} | m (bio-óleo obtido) | m (biochar obtido) | HO | LO | Bio- óleo | Biochar | |
| 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 2 | 10,0 | 100 | 0,97 | 6,15 | - | - | 9,7 | 61,5 | |
| 3 | | | 1,02 | 4,91 | - | - | 10,2 | 49,1 | |
| 4 | | | 0,66 | 5,10 | - | - | 6,6 | 51,0 | |
| 5 | 9,0 | 90 | 0,30 0,10 | 3,40 | 1,1 | 3,3 | 4,4 | 37,8 | |
| 6 | 8,0 | 80 | 0,24 0,15 | 2,92 | 1,9 | 3,0 | 4,9 | 36,5 | |
| 7 | 0,50 0,06 | | 4,27 | 0,6 | 5,0 | 5,6 | 42,7 | | |
| 8 | 0,46 0,07 | | 4,18 | 0,7 | 4,6 | 5,3 | 41,8 | | |
| 9 | 0,29 0,14 | | 4,01 | 1,4 | 2,9 | 4,3 | 40,1 | | |
| 10 | 0,23 0,04 | | 6,32 | 0,4 | 2,3 | 2,7 | 63,2 | | |
| 11 | 0,22 0,07 | | 6,60 | 0,7 | 2,2 | 2,9 | 66,0 | | |
| 12 | 0,24 0,14 | | 6,28 | 1,4 | 2,4 | 3,8 | 62,8 | | |
| 13 | - | | - | 0,11 | - | - | - | - | - |
| 14 (liq.) | - | | 450 | 0,10 | - | - | - | - | - |
| 14 (sol.) | 40,0 | | 400 | 0,10 | - | - | 0,3 | 0,3 | - |
| 15 | 20,0 | 300 | 0,53 | - | - | 2,7 | 2,7 | - | |

a) As fórmulas utilizadas no cálculo dos rendimentos são apresentadas em anexo.

Tabela 13- Continuação da tabela 12 para a segunda parte do teste 9

| Teste | m (sólido residual usado) | v _{H2O} | Rendimento (%) | | | | | |
|-------|---------------------------|------------------|---------------------|--------------------|-----|-----|----------|---------|
| | | | m (bio-óleo obtido) | m (biochar obtido) | HO | LO | Bio-óleo | Biochar |
| 9 | 4,0 | 80 | 0,01 | 3,25 | 2,0 | 0,3 | 2,3 | 81,3 |
| | | | 0,08 | | | | | |

Em geral, a percentagem de bio-óleo total foi maior nos testes 2, 3 e 4, talvez devido a não haver perdas de massa já que estes não foram submetidos a extrações nem trocas entre materiais. Já o teste 14 (fase sólida) apresentou o menor rendimento de bio-óleo, uma vez que para os cálculos só entrou o valor de LO; seguido do teste 9 em que a percentagem do conjunto (HO+LO) foi de 2,3%.

Em comparação com a literatura, estes rendimentos ficaram abaixo do que seria esperado (50%).²⁶ Contudo, para as condições a que a biomassa foi submetida e sobretudo à temperatura a que alguns testes foram realizados, as percentagens de bio-óleo não foram assim tão más.

Por fim, a produção de biochar, apresentou maior rendimento (81,3%) no teste 9 (onde se obteve menor rendimento de LO e bio-óleo total), e o menor rendimento no teste 6, com 36,5% (menos de metade do valor, em relação ao teste 9). As maiores diferenças entre os dois foi o teste 6 ter sido sujeito a um pré-tratamento, e no 9 se ter sujeito os produtos iniciais a dois tratamentos hidrotérmicos, para além disso, no teste 9 existiu uma maior proporção (m/v) e pressão efetuada (sendo esta última inexistente no teste 6).

3.1 Caraterizações

Como já referido anteriormente, todos os produtos foram caraterizados por técnicas físico-químicas e espetroscópicas.

Assim, as frações extraídas nos diferentes pré-tratamentos foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC); o bio-óleo por ressonância magnética nuclear de protão e carbono (RMN ¹H e ¹³C), cromatografia gasosa (GC), cromatografia gasosa acoplada a espetrometria de massa (GC-MS) e espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR); e por fim, as amostras de biochar foram caraterizadas por análise elementar (AE) e espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para o pré-tratamento procedeu-se à análise por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) para as diferentes fases aquosas extraídas dos mesmos.

Os resultados obtidos para os diferentes sobrenadantes obtidos após realização do pré-tratamento, tal como as soluções-padrão dos açúcares estudados encontram-se na tabela abaixo apresentada.

Tabela 14 – Tempos de retenção obtidos para os sobrenadantes analisados e padrões dos açúcares existentes no laboratório, determinados por HPLC

| Amostras sobrenadantes, pré-tratamento | | |
|--|--------|-------------|
| Amostra | Ensaio | t_r / min |
| Teste 1 | 1 | - |
| | 2 | 6,733 |
| | 3 | - |
| Teste 2 | 1 | 6,667 |
| | 2 | 6,683 |
| | 3 | 6,683 |
| Teste 3 | 1 | 6,767 |
| | 2 | 6,783 |
| | 3 | 6,767 |
| Teste 4 | 1 | 7,300 |
| | 2 | - |
| | 3 | 6,967 |
| Teste 5 | 1 | 7,050 |
| | 2 | 7,033 |
| | 3 | 7,017 |
| Teste 6 | 1 | 8,883 |
| | 2 | 8,900 |
| | 3 | 9,017 |
| Xilose | 1 | 10,450 |
| | 2 | 10,433 |
| | 3 | 10,433 |
| Frutose | 1 | 10,517 |
| | 2 | 10,533 |
| | 3 | - |
| Glucose | 1 | 9,800 |
| | 2 | 9,817 |
| | 3 | 9,800 |

De acordo com os resultados obtidos, é possível comprovar que o composto maioritário que se obtém nas diferentes análises efetuadas para os sobrenadantes obtidos após pré-tratamento, não corresponde a nenhum dos padrões dos açúcares existentes no laboratório, devido ao diferente tempo de retenção obtido. Isto leva a que não seja permitido uma análise aos componentes extraídos nos pré-tratamentos dos primeiros 2 processos.

3.2 Caracterização do Bio-óleo

3.2.1 FTIR-ATR

Como já referido previamente, todas as amostras de bio-óleos foram analisadas por FTIR-ATR para caracterizar os grupos funcionais constituintes dos mesmos. Nas figuras 10, 11 e 12 encontram-se representados os espectros FTIR para as amostras de todos os testes efetuados, exceto o primeiro. Todas as legendas indicam os compostos analisados e os correspondentes testes. Por exemplo, BO-2 = bio-óleo do teste 2.

Em todos os espectros adquiridos é possível observar as bandas típicas deste tipo de bio-óleo de acordo com a literatura.²⁶

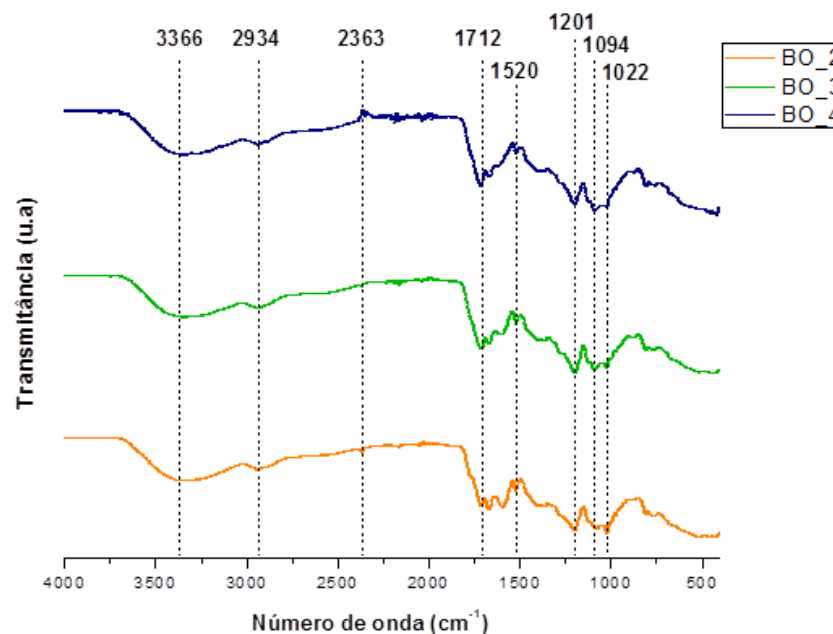


Figura 10- Espectro de FTIR-ATR dos BO.

Os espectros dos bio-óleos (BO) (Figura 10) apresentam uma banda mais larga entre 3200 e 3400 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H característico de grupos

álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos; e a 2934 cm^{-1} verifica-se a presença das vibrações de estiramento C-H dos grupos alifáticos. Mais afastadas, encontram-se bandas de absorção mais acentuadas entre 1620 e 1812 cm^{-1} referentes ao estiramento C=O atribuídas a ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e amidas. Por fim, são identificadas bandas a 1201 , 1094 e 1022 cm^{-1} relativas a ésteres, álcoois, fenóis e polissacarídeos como os açúcares.²⁶

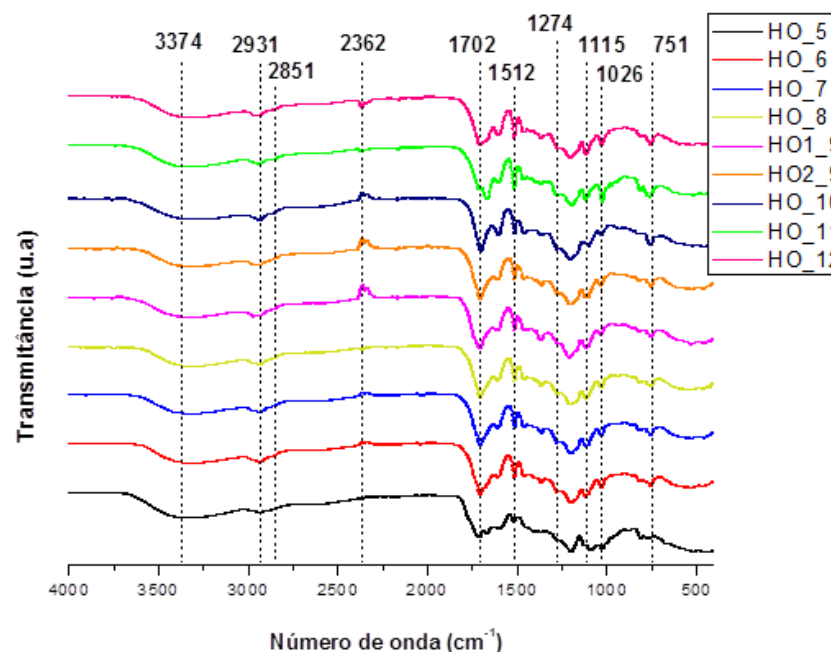


Figura 11 - Espetro de FTIR-ATR dos HO.

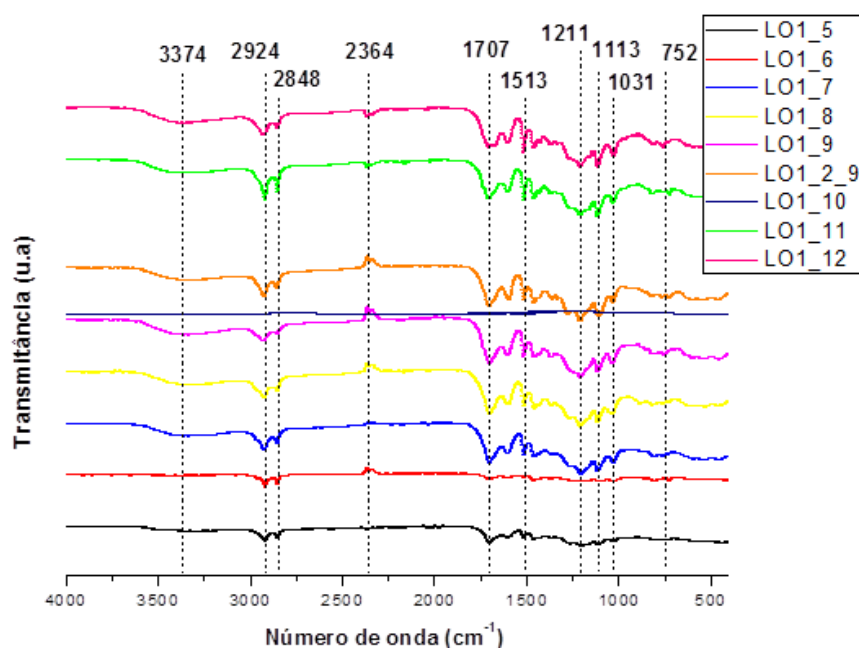


Figura 12 - Espetro de FTIR-ATR dos LO.

Nas figuras 11 e 12 estão representados os espectros de FTIR-ATR dos HO e LO, onde é possível averiguar que os espectros das amostras HO são semelhantes, no entanto, para os espectros das amostras de LO são observadas algumas diferenças. Para além disso a banda de absorção visível a 3374 cm^{-1} (em ambas as figuras) é mais definida nos espectros da figura 9 do que nos da figura 11, não sendo, para além disso, possível de ser identificada em alguns dos espectros correspondentes aos LO. De salientar que o espectro relativo ao LO1_10 foi repetido duas vezes, não se conseguindo ainda assim, obter informações acerca do mesmo, como é possível observar.

As bandas de absorção a 2931 e 2851 cm^{-1} visíveis para os espectros de HO, mostram-se mais intensas nos espectros correspondentes aos LO (2924 e 2848 cm^{-1}), significando isto uma maior presença dos compostos relativos a estas bandas; neste caso, grupos alifáticos. Como já verificado nos espectros dos BO, as bandas de absorção mais acentuadas entre 1620 e 1812 cm^{-1} são referentes a ésteres, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e amidas. A banda verificada nas duas figuras, a cerca de 1512 cm^{-1} , corresponde a compostos aromáticos e aminoácidos. Já as bandas de absorção mais intensas entre 940 e 1325 cm^{-1} confirmam a presença significativa de ésteres, álcoois, fenóis, ácidos e polissacarídeos.²⁶

A banda de absorção a 755 cm^{-1} visível nos espectros dos BO, HO e LO, indica níveis superiores de compostos aromáticos para BO e HO em comparação com todos os LO (mistura complexa com uma grande abundância de todo o tipo de compostos).²⁶⁻

27

3.2.2 GC/ GC-MS

Todos os BO e HO foram sujeitos a caracterização pela técnica de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

Nos cromatogramas apresentados na figura 13 salienta-se a presença de três picos a tempos de retenção a 3,46; 7,18; e 8,61 min. Para 3,46 min, o BO1 é aquele que apresenta maior área, o que significa que em BO_1 este é o composto extraído com maior eficiência e em maior concentração deste grupo de compostos; sendo que para os seguintes tempos de retenção, são os restantes BO que se encontram em maior concentração.

A figura 14 apresenta os cromatogramas referentes aos HO analisados, onde é possível visualizar um pico a 3,46 min, desta vez bastante predominante pelo HO_7, seguido pelo HO1_9 e HO_6. Para além disso, é possível verificar que o HO_6, o HO_8

e o HO_11, têm na sua composição uma grande percentagem do composto correspondente ao pico de tempo de retenção de 8,62 min.

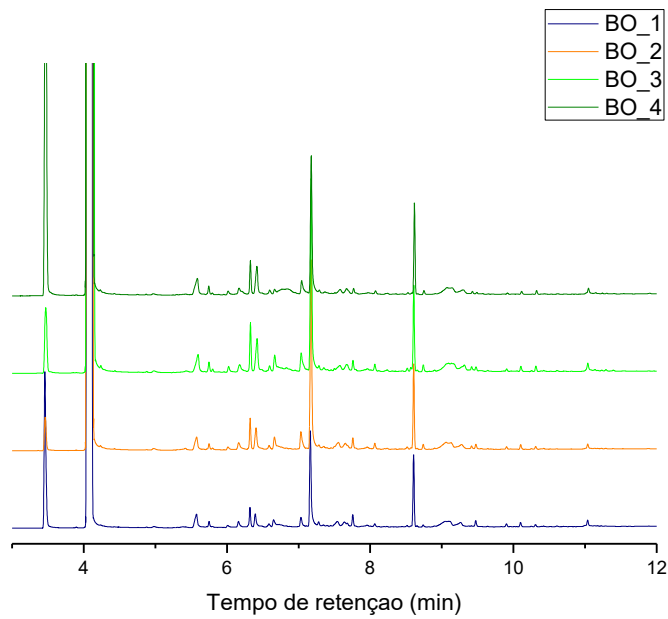


Figura 13 - Cromatograma dos BO.

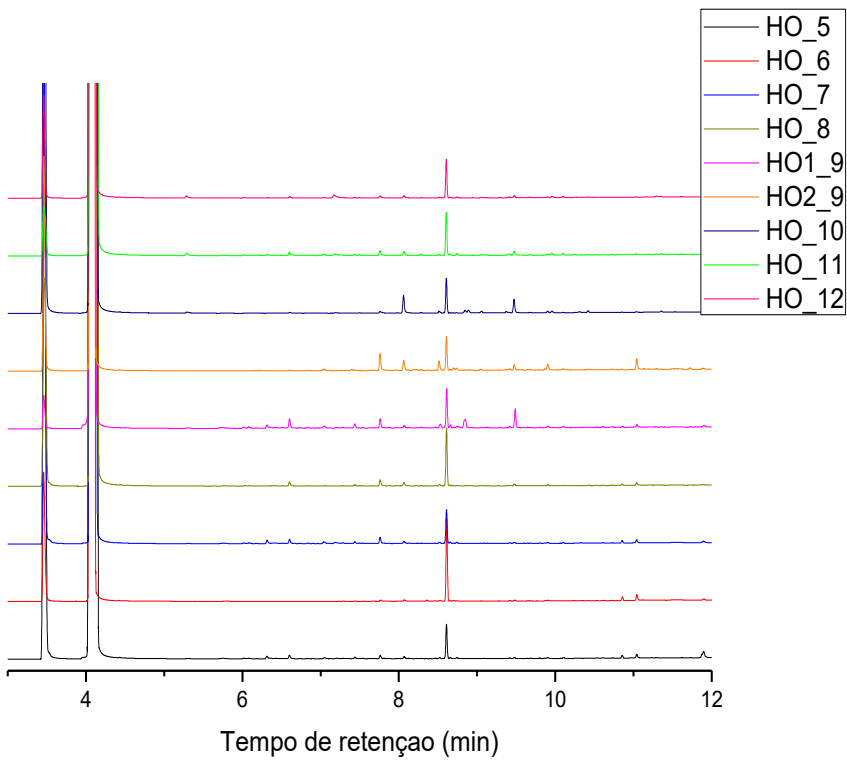


Figura 14 - Cromatograma dos HO.

As amostras foram depois analisadas por GC-MS para reconhecimento dos picos. A identificação dos compostos foi realizada por análise da base de dados NIST14.

É de notar que os tempos de retenção verificados por GC e GC-MS são diferentes, já que houve pequenas alterações ao programa de aquisição dos cromatogramas.

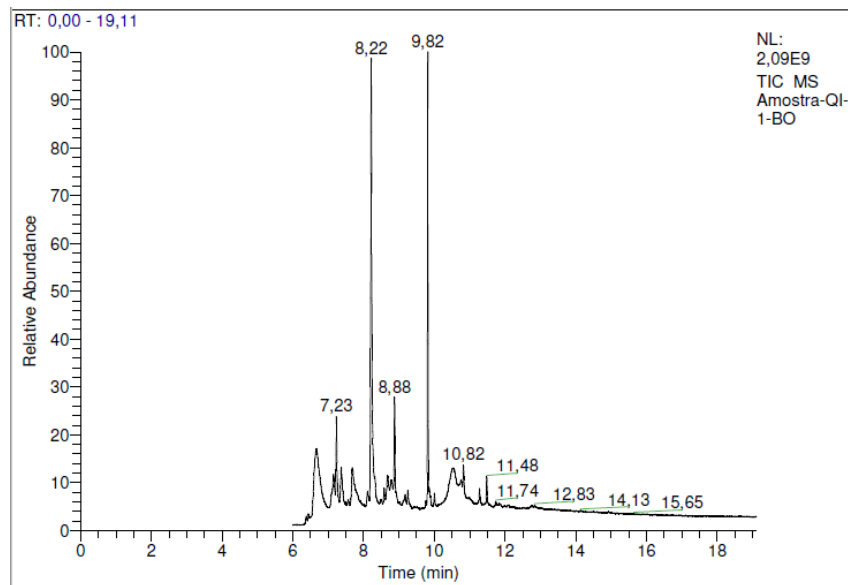


Figura 15 - Cromatograma de GC-MS para o BO_1.

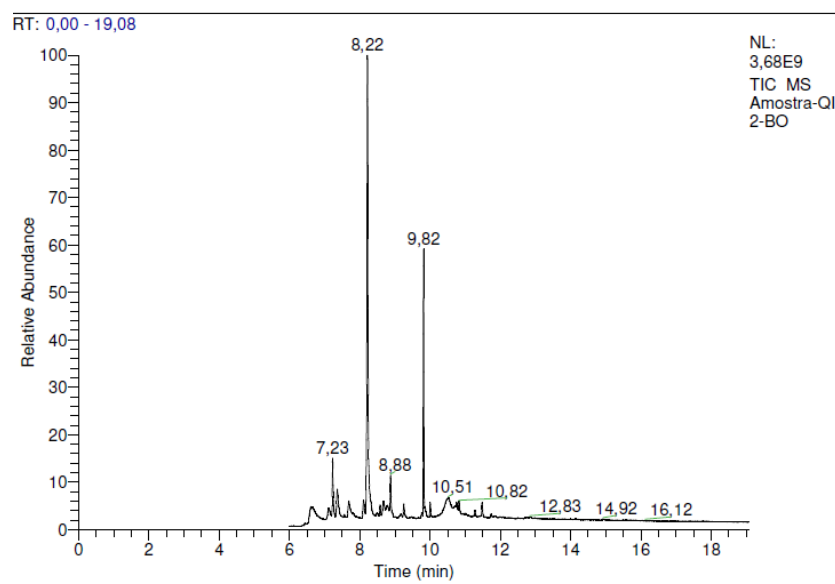


Figura 16 - Cromatograma de GC-MS para o BO_2.

Os restantes cromatogramas podem ser encontrados no Anexo A, onde se pode averiguar que as amostras BO1, 2, 3 e 4 possuem 2 compostos maioritários a $t_r = 8,22$

e 9,82 min, identificados como sendo o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e o 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT), respetivamente. Nestas quatro amostras de bio-óleos, o HMF encontra-se em maior percentagem relativamente ao BHT, uma vez que este último se encontra três vezes em menor quantidade do que o primeiro referido.

Para os HO (HO_5, HO_6, HO_7, HO_8, HO1_9, HO2_9, HO_10 e HO_12) analisados é possível verificar a presença dos mesmos compostos maioritários (5-HMF e BHT).

Para o HO_5 verifica-se uma grande percentagem de BHT a 11,69 min e a 16,09 min de tempo de retenção, o ácido oleico, seguindo-se pelo ácido palmítico a 14,52 min. Para além destes, existem muitos mais compostos que compõem o HO_5, no entanto em quantidades muito pequenas.

O HO_6 foi o processo mais seletivo, uma vez que se conseguiu extrair e obter uma maior percentagem de BHT. De notar que neste teste, o pré-tratamento com sonda durante 4h foi a diferença para os restantes processos efetuados.

Em geral, para além dos compostos já referidos como constituintes dos bio-óleos obtidos há ainda uma variedade de outros que podem ser encontrados no bio-óleo segundo a literatura: compostos fenólicos, guaiacol, ácidos gordos ou vanilina. Todos estes compostos encontram-se descritos na literatura como constituintes do bio-óleo e resultam da decomposição da lenhina nos seus monómeros.^{26-27, 40, 45-46}

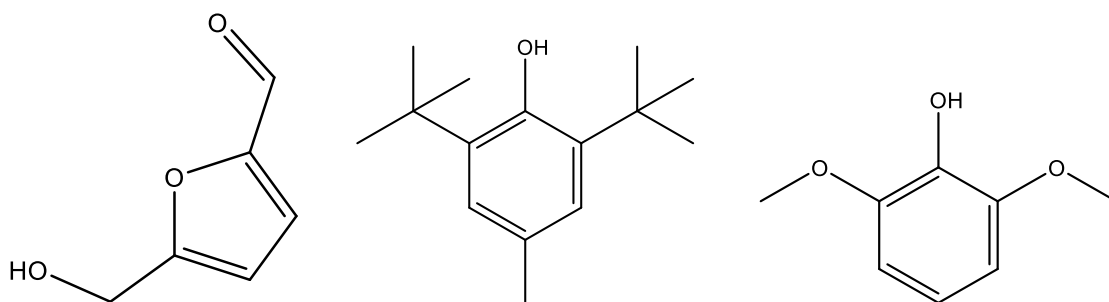


Figura 17 - Compostos detetados por GC-MS como presentes nos bio-óleos analisados (5-HMF; BHT; exemplo de um composto fenólico possível).

3.2.3 NMR – ^1H e ^{13}C

Os RMNs de protão e de carbono foram feitos para os bio-óleos selecionados tendo em conta os resultados das técnicas anteriormente apresentadas. Para análise por ressonância magnética nuclear, apenas se fez os BO 1, 2, 3 e 4, o HO_6 por se ter entendido que se estaria a extrair maioritariamente um dos compostos e assim se

poderia identificar por ^1H ; o LO_6, o LO_7 e o LO_8. Aqui apenas serão apresentados três exemplos a título exemplificativo.

Através da figura 18, é possível observar os sinais correspondentes à presença de BHT (a preto, e exposto o espectro nos anexos). O sinal a 1,35 ppm corresponde ao $-\text{CH}_3$, grupo ligado ao carbono terciário do composto; próximo de 2,2 ppm aparece o grupo $-\text{CH}_3$ unido ao carbono aromático da molécula; e por fim, é possível verificar a 6,9 ppm que se encontram presentes os prótons aromáticos correspondentes.⁴⁷

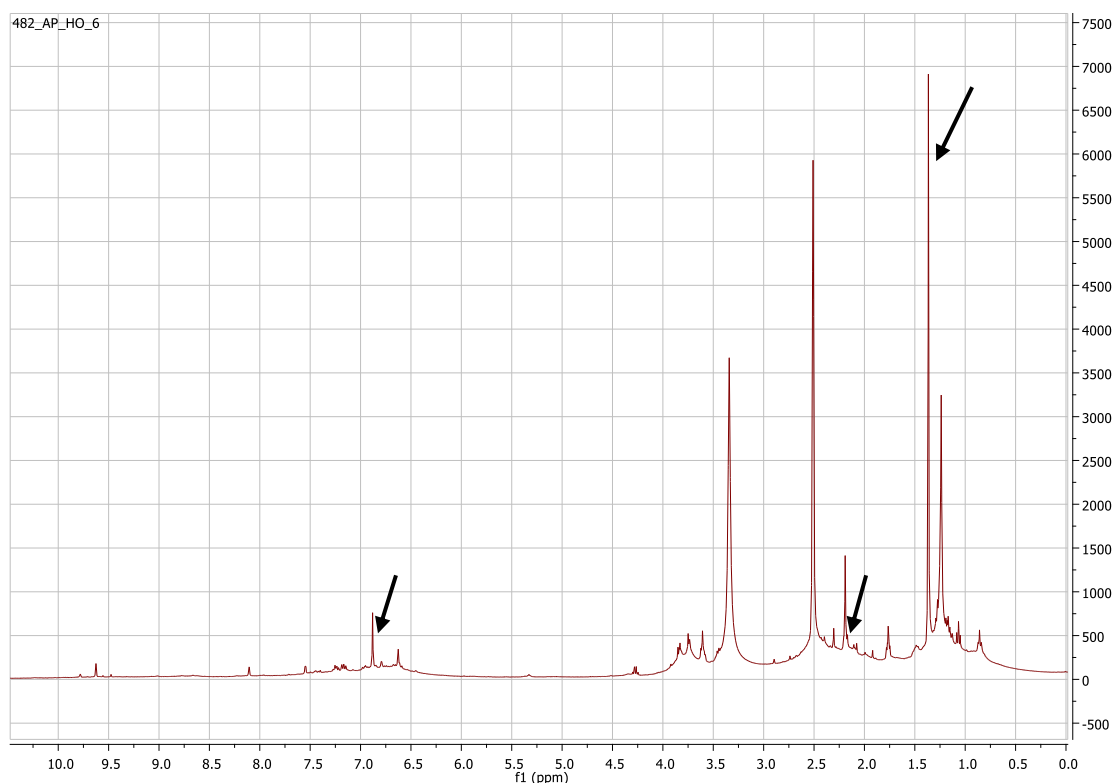


Figura 18 - Espectro de RMN de próton do teste número 6 efetuado ao BO.

Neste exemplo, observa-se a presença de outros grupos aromáticos entre 6,8 e 8,0 ppm. Para desvios químicos menores, entre 3,0 e 4,2 ppm encontra-se a presença de grupos álcoois e ésteres, indicando a existência, nesta amostra de bio-óleo, de compostos com estes grupos funcionais. A zona entre 2,2 e 3,0 ppm corresponde a grupos metilo, e onde também se verifica grande quantidade de compostos para este espectro, é na zona de desvios químicos entre 0,0 e 2,0 ppm, onde se encontram compostos alifáticos e metilenos.⁴⁵

No que toca aos espectros de carbono estão apresentados na figura 19 e 20 dois espectros relativos aos testes 7 e 8 para possível comparação entre os mesmos. De notar que os espectros LO1_7 é idêntico ao LO1_8, e o mesmo acontece entre o LO2_7 e o

LO2_8. Assim, para se verificar comportamentos diferentes, serão colocados os espectros relativos ao LO1_7 e o LO2_8.

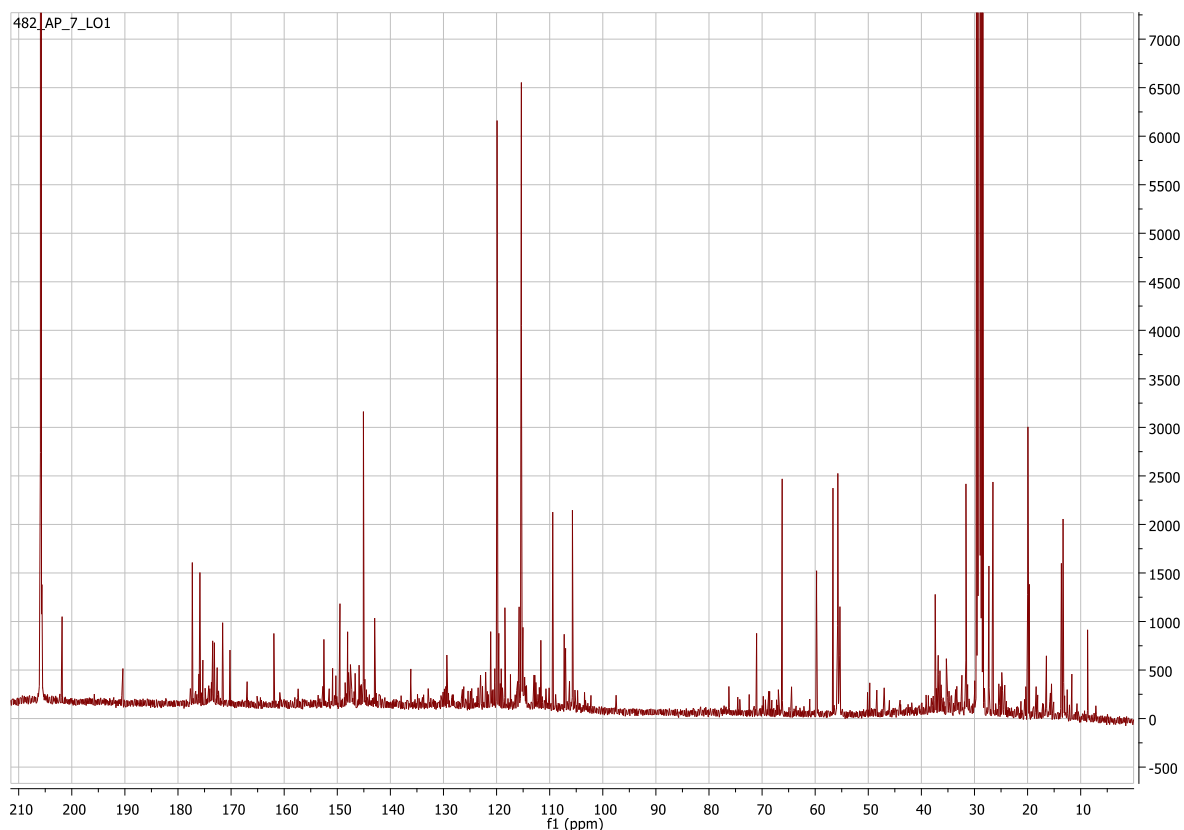


Figura 19 - Espectro de RMN de carbono do teste 7 efetuado ao BO.

No espectro da figura 19 é visível a presença de diferentes grupos funcionais, salientando-se para este exemplo, a zona de desvios químicos entre 110 e 163 ppm, correspondente aos compostos aromáticos, o que indica a presença de compostos derivados da lenhina, como os guaiacóis e siringóis. Entre 54 e 84 ppm, é também visível uma quantidade significativa de grupos metilo e hidroxilo, seguindo os grupos alquila presentes nas regiões entre 1 e 54 ppm. Por fim, ainda se pode verificar a presença de grupos funcionais carbonilo entre 163 e 215 ppm.^{31, 45}

No caso apresentado na figura 20, salienta-se mais a zona dos grupos metilo e hidroxilo, mais especificamente entre 55 e 80 ppm, onde há uma maior quantidade e maior número destes compostos.^{31, 45}

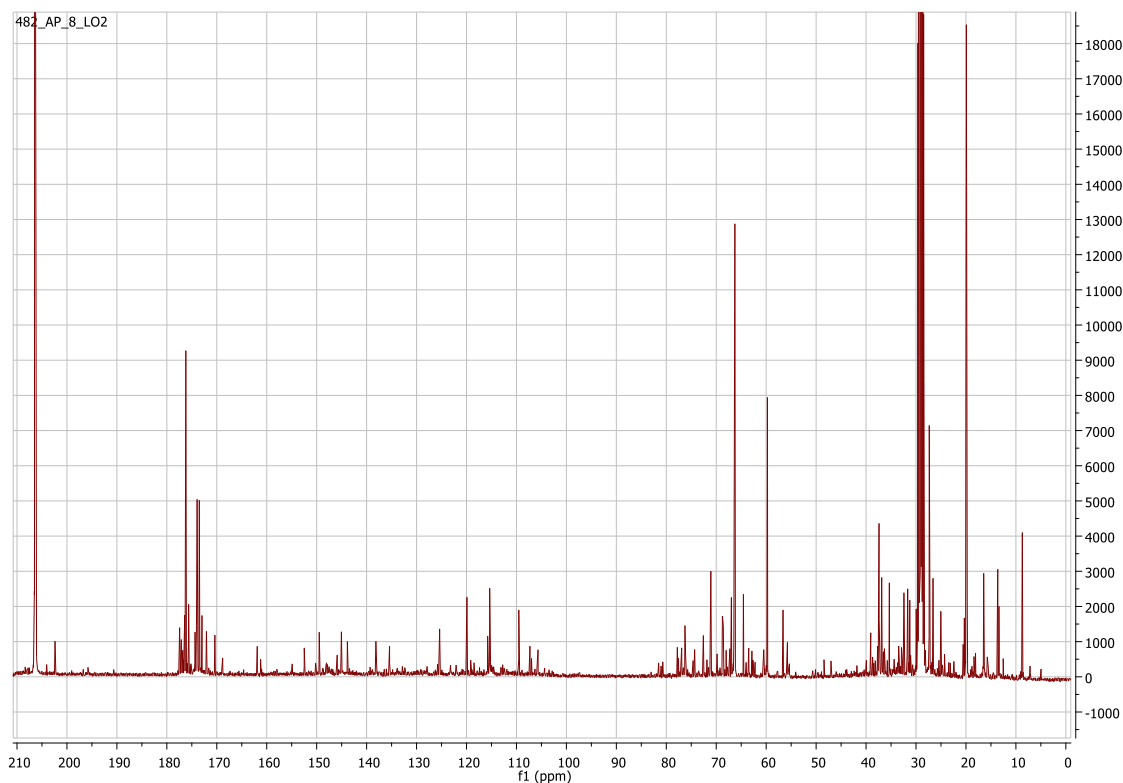


Figura 20 - Espectro de RMN de carbono do teste 8 efetuado ao BO.

3.3 Caraterização do Biochar

3.3.1 FTIR

Aqui encontram-se apresentados os perfis dos espectros de FTIR dos biochar obtidos e designados por Bioc 1-8.

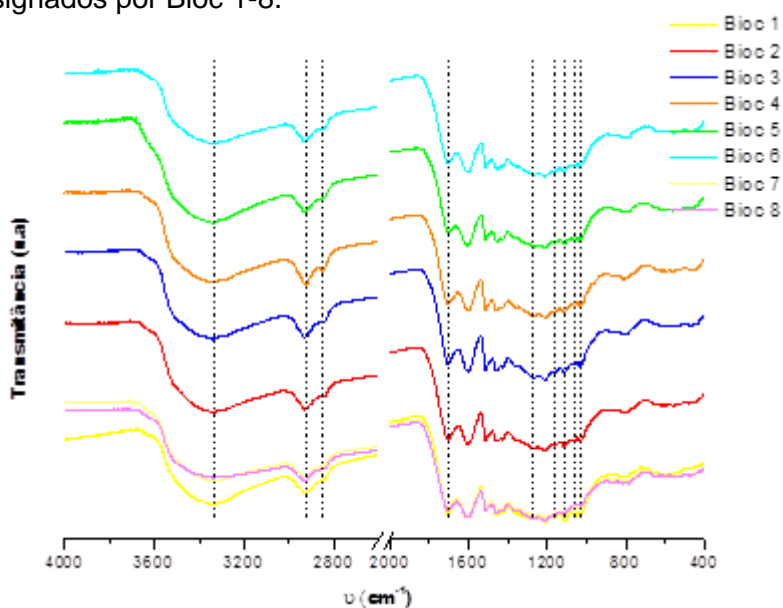


Figura 21 - FTIR dos biochar obtidos.

Através das bandas típicas de um biochar no espectro de FTIR, pode-se verificar que todos apresentam uma banda de absorção característica e intensa referente à vibração de estiramento O-H a 3337 cm^{-1} , o que indica que os biochar possuem quantidades significativas de grupos hidroxilo; tal como ligações alifáticas -CH (CH_3 , CH_2) apresentadas a 2927 e 2841 cm^{-1} .⁴⁶

A banda de absorção a 1707 cm^{-1} indica ligações C=O relativas a grupos funcionais de cetonas. Já as bandas de absorção entre $1604\text{--}1512$ e $1455\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$ correspondem respetivamente, às ligações C-C/C=C existentes, pertencentes às vibrações dos anéis aromáticos constituintes da lenhina; e à vibração em “tesoura” CH_2 . A presença destes grupos funcionais indica que o biochar obtido ainda contém estruturas de lenhina policondensada e carboidratos parcialmente por reagir.⁴⁶

A banda a cerca de 1270 cm^{-1} corresponde às ligações C-C e C-O presentes nos guaiacóis, e as mesmas ligações aparecem a cerca de 1115 cm^{-1} , mas desta vez correspondentes às existentes nos grupos siringil.⁴⁶

Por fim, as bandas de absorção a 1163 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} correspondem às vibrações nas ligações C-O-C, vibrações de estiramento C-OH, e vibrações de estiramento C-OH e O- CH_3 , respetivamente.⁴⁶

3.3.2 Análise Elementar

Seguidamente são apresentadas as análises elementares realizadas à casca e às amostras de biochar (Bioc 1, 4, 6, 7, 8, 9) selecionadas, para os elementos C, H, O, N e S.

Tabela 15 - Percentagem de carbono, nitrogénio e hidrogénio presente nas diferentes amostras de biochar adquiridas por análise elementar

| Biochar | Análise Elementar (%) | | | |
|--------------|-----------------------|-----|-----|-----------------|
| | C | N | H | O ^{a)} |
| Casca | 40,8 | 0,3 | 6,5 | 52,4 |
| 1 | 64,2 | 0,5 | 4,8 | 30,6 |
| 4 | 65,3 | 0,4 | 4,8 | 29,4 |
| 6 | 63,5 | 0,5 | 4,9 | 31,1 |
| 7 | 63,6 | 0,6 | 4,3 | 31,5 |
| 8 | 61,7 | 0,6 | 3,7 | 34,1 |
| 9 | 62,5 | 0,7 | 4,2 | 32,6 |

a) Valor obtido por diferença

Para a análise elementar foram selecionados seis diferentes tipos de amostras de biochar dos diferentes métodos utilizados. De uma forma geral, é possível observar que são todos constituídos maioritariamente por C e O, não se observando presença de enxofre no meio nem diferenças significativas entre eles. Não se observa a presença de S e N tal como observado anteriormente na literatura o que pode ser considerado interessante do ponto de vista ambiental na utilização do biochar como matéria-prima para a produção de biocombustíveis.^{26, 48} É ainda possível verificar que a composição elementar da casca é alterada, sendo que a percentagem de carbono aumenta, e a de hidrogénio e oxigénio diminui. Em comparação com a literatura, as percentagens obtidas para a casca estão próximas das descritas (percentagens de 44,0; 0,3; 7,2 e 48,0 para os elementos C, N, H e O, respetivamente).^{26, 29, 31, 49} Apesar de existirem ligeiras diferenças, também é de notar que as condições não são exatamente as mesmas já estudadas, e a biomassa de partida não é igual.

Utilizando os dados obtidos através desta técnica de caraterização, é possível calcular a razão H/C e H/O e o calor de combustão, “*high heating value*” (HHV). A equação (1) é a fórmula usada para obter esses valores, tendo em conta o facto do teor de oxigénio ser maior que 15%.²⁶

$$\text{HHV (MJ kg}^{-1}\text{)} = 0,3383 \times \text{C} + 1,442 \times \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) \tag{1}$$

Tabela 16 - HHV dos biochar obtidos

| | Biochar | | | | | | |
|----------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Atom ratios | Casca | 1 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| H/C | 0,160 | 0,074 | 0,074 | 0,077 | 0,068 | 0,060 | 0,067 |
| H/O | 0,125 | 0,156 | 0,162 | 0,156 | 0,138 | 0,108 | 0,129 |
| HHV (MJ kg ⁻¹) | 17,348 | 23,097 | 23,800 | 23,489 | 22,098 | 20,015 | 21,352 |

A razão entre o H e o C determina a saturação dos hidrocarbonetos no biochar. Quanto maior for essa mesma razão, mais forte são as propriedades alifáticas, o que induz a existência de cadeias longas com grupos -CH₂.²⁶

Já o HHV da biomassa é um importante fator na conversão de resíduos a energia.²⁶ Este é a quantidade de calor produzida por uma combustão completa de combustível, sendo medida como uma unidade de energia por unidade de massa ou volume de substância (MJ kg⁻¹). Geralmente, quanto maior for o HHV (valores que chegam a 45% ou mais), melhor é o biochar como matéria-prima para produção de energia limpa em substituição dos combustíveis fósseis.²⁹ Em comparação com a

literatura, os valores obtidos quase igualaram o que seria esperado (24 – 30 MJ kg⁻¹), para biochars com casca de eucalipto e pinheiro como biomassa inicial.²⁶

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas futuras

4. Conclusões e perspetivas futuras

4.1 Conclusões

Atualmente estão a ser realizados esforços de forma a serem exploradas novas abordagens de reaproveitamento de subprodutos da biomassa, como a casca que atualmente é apenas usada para combustão, para a produção de novas matérias-primas ou biocombustíveis capazes de substituir os combustíveis derivados do petróleo e biomateriais de valor acrescentado que assentem no conceito de biorefinaria.

A mistura de casca da madeira foi previamente lavada e moída e posteriormente submetida a diferentes pré-tratamentos e a um tratamento de liquefação hidrotérmica a diferentes condições experimentais, com o objetivo de a transformar em bioprodutos de valor acrescentado aqui designados por bio-óleo e biochar.

Nos pré-tratamentos efetuados, verificou-se uma maior eficiência com a sonda ultrassónica em comparação com o banho ultrassónico, o que levou a concluir ser esta a mais apropriada para um processo industrial. No entanto os resultados e caracterizações dos produtos extraídos nos processos de pré-tratamento não foram conclusivos sobre a eficácia destes processos antes da liquefação hidrotérmica, sendo que as amostras de bio-óleo obtidas não apresentam diferenças significativas quando submetidas ou não a pré-tratamento ácido ou aquoso.

Os bio-óleos obtidos a partir da liquefação hidrotérmica são misturas complexas e instáveis, sendo a identificação de todos os seus componentes mais difícil. No entanto, neste trabalho conseguiu-se identificar por GC-MS e RMN ^1H e ^{13}C os componentes maioritários, como sendo o 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) e o 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT).

Os rendimentos referentes às amostras de bio-óleo e biochar, demonstram que em geral os processos efetuados para os testes 6 e 9 resultam em melhores rendimentos, o que indica que usar um pré-tratamento, como a sonda ultrassónica, ou efetuar dois tratamentos hidrotérmicos à casca, apresenta melhores efeitos para se alcançar os produtos pretendidos.

Também é de notar que o rendimento do bio-óleo aumenta com a diminuição da proporção entre a casca e a água usadas na liquefação, o que é possível verificar quando se passa do Processo A para o B; e diminui com a diminuição da temperatura, verificado quando se deixa de efetuar os tratamentos hidrotérmicos a 250°C e se passa a usar a 175 e 200°C.

Em geral, as percentagens do bio-óleo obtidos ficaram longe do que seria esperado, uma vez que a literatura aponta rendimentos na ordem dos 50%, e os resultados obtidos mostram que a percentagem máxima foi de 10,2%.²⁶ No entanto, os rendimentos para a obtenção de biochar são bastante mais significativos, com valores de 81,3%.

As amostras obtidas pelos diferentes processos foram analisadas e caracterizadas para identificação dos seus componentes maioritários.

As caracterizações realizadas às diferentes amostras de bio-óleo, verificaram que estes possuíam na sua constituição diferentes grupos funcionais e compostos importantes.

Em todos os espectros adquiridos por FTIR-ATR foi possível observar as bandas características deste tipo de bio-óleo de acordo com a literatura.²⁶ Assim, foi confirmada a presença de aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, fenóis, cetonas e compostos alifáticos.

Nos espectros de GC-MS, foram identificados compostos que são constituintes tipicamente encontrados nas amostras de bio-óleo: o 5-HMF, uma das moléculas plataforma mais importantes; o BHT um antioxidante usado em aditivos alimentares; o ácido oleico utilizado na indústria cosmética; o guaiacol usado para aplicações farmacêuticas; entre outros.

Através do RMN de próton confirmou-se a presença de BHT, composto já identificado por GC-MS e que se conseguiu extrair em grande quantidade no teste 6. Para além disso verificou-se uma grande quantidade de compostos aromáticos, o que indica a presença de compostos derivados da lenhina, como os guaiacóis e siringóis (já identificados pelas técnicas anteriores).

Com o FTIR efetuado ao biochar identificaram-se quantidades significativas de grupos hidroxilo e ligações alifáticas. Para além disso, verificaram-se ligações presentes nos grupos siringil e guaiacil, tal como vibrações dos anéis aromáticos, típicas das ligações constituintes da lenhina. A existência destes grupos funcionais mostra que o biochar obtido ainda contém estruturas de lenhina na sua forma polimérica e hidratos de carbono que não sofreram degradação.

Por análise elementar não se observou diferenças significativas entre as amostras de biochar analisadas nem a presença de enxofre nos mesmos. Tal como refere a literatura, as quantidades de S e N são praticamente inexistentes, o que é interessante do ponto de vista ambiental se o biochar for utilizado como matéria-prima na produção de biocombustíveis.

As percentagens obtidas para o calor de combustão (HHV) correspondentes aos biochar analisados, foram as esperadas para as amostras de biochar de casca de eucalipto e pinheiro entre os 24 e os 30 MJ kg⁻¹.²⁶

Conclui-se assim que o LH é um processo eficaz para a decomposição da casca em bio-óleo e biochar, sendo, no entanto, necessários mais estudos de otimização das condições para melhorar os rendimentos em bio-óleo, e por sua vez aumentar o potencial deste subproduto da indústria de papel como matéria-prima para a produção de novos biocombustíveis e bioprodutos.

4.2 Perspetivas futuras

Como trabalho futuro seria ideal a otimização nos processos de pré-tratamento e tratamento hidrotérmico.

Os resultados obtidos mostraram ser possível transformar a casca da madeira em diferentes produtos de valor acrescentado, com diversas utilizações práticas em várias indústrias. O resíduo utilizado demonstra destacar-se entre os demais devido ao seu potencial, sendo desta forma necessário apostar num desenvolvimento continuado da transformação da biomassa, com especial atenção, à casca da madeira.

Apesar de não ter sido referenciado, foi efetuada uma tentativa para transformar o biochar num catalisador sólido, contudo não foram obtidos resultados conclusivos até ao final deste estágio. Portanto, será um trabalho para continuar no futuro, assim como a aplicação do biochar para outros fins também eles com grande potencial económico, nomeadamente como fertilizante de solos ou adsorvente na remoção de contaminantes presentes na água.

Capítulo 5

Referências Bibliográficas

5. Referências Bibliográficas

1. Hamaguchi, M.; Cardoso, M.; Vakkilainen, E., Alternative Technologies for Biofuels Production in Kraft Pulp Mills-Potential and Prospects. *Energies* **2012**, 5 (7), 2288-2309.
2. Bruckman, V.; Haruthaithanasan, M. In *Biomass Today and Future Perspectives from Global Perspective to a Local Application in the ACMECS Countries*, Indian Ecological Society: International Conference-2016, India, India, **2016**. Proceeding da conferência " Indian Ecological Society: International Conference-2016".
3. Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J., Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (11), 5588-5617.
4. Monte, M. C.; Fuente, E.; Blanco, A.; Negro, C., Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Manage* **2009**, 29 (1), 293-308.
5. du Preez, J. C., Editorial: chemicals and bioproducts from biomass. *Biotechnology for Biofuels* **2016**, 9 (1), 233-235.
6. www.innovcat.pt.
7. Stevens, L. D. a. F., Before the flood. Geoffrey Richman, Ben Sozanski, Abhay Sofsky, Brett Bank ed.; EUA, **2016**. Filme
8. Weyler, R. Breaching environmental boundaries: UN report on resource limits. <http://www.greenpeace.org/international/en/news/Blogs/makingwaves/un-report-on-resource-limits/blog/57689/>.
9. Schuler, J., Hornung, U. , Kruse, A. , Dahmen, N. and Sauer, J., Hydrothermal Liquefaction of Lignin. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* **2017**, 8, 96-108.
10. WHAT ARE THE DIFFERENT TYPES OF RENEWABLE ENERGY? <https://www.universetoday.com/59029/types-of-renewable-energy/>.
11. Smeets, E. M. W.; Faaij, A. P. C.; Lewandowski, I. M.; Turkenburg, W. C., A bottom-up assessment and review of global bio-energy potentials to 2050. *Progress in Energy and Combustion Science* **2007**, 33 (1), 56-106.
12. Speight, J. G., Chapter 4 A Biorefinery. In *The Biofuels Handbook*, The Royal Society of Chemistry: Reino Unido, **2011**, 118-159.
13. FitzPatrick, M.; Champagne, P.; Cunningham, M. F.; Whitney, R. A., A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology* **2010**, 101 (23), 8915-8922.

14. Martins, C. d. O. *Optimização do Processo de Produção de Tall-Oil*. Tese de Mestrado. Universidade do Porto, Portugal, **2009**.
15. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S., Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, **2014**, 16 (2), 516-547.
16. Behling, R.; Valange, S.; Chatel, G., Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends? *Green Chemistry*, **2016**, 18 (7), 1839-1854.
17. USDA *Bark and its Possible Uses*; **1971**.
18. Smook, G., *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. 3rd ed.; Angus Wilde Publications, Inc.: Vancouver, Canada, **2002**.
19. Toor S.S., R. L. A., Hoffmann J., Pedersen T.H., Nielsen R.P., Søgaaard E.G., *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Springer: Berlin, Heidelberg, **2014**.
20. Akhtar, N.; Gupta, K.; Goyal, D.; Goyal, A., Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **2016**, 35 (2), 489-511.
21. Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E., Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* **2014**, 344 (6185).
22. Zakzeski, J.; Bruijnincx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M., The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, **2010**, 110 (6), 3552-3599.
23. P. Azadi, O. R. I., R. Farnood, and D. A. King, *Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews.: **2013**; 21.
24. Carvalho, F.; Duarte, L. C.; Gírio, F. M., Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research, India*, **2008**, 67 (11), 849-864.
25. Anjani, R.; Reddy, M.; Subramanyam, M. D.; Kishore, N., *A Review on the Upgradation Techniques of Pyrolysis Oil*. **2016**; 58, p 1543-1568.
26. Cao, L. C.; Luo, G.; Zhang, S. C.; Chen, J. M., Bio-oil production from eight selected green landscaping wastes through hydrothermal liquefaction. *Rsc Advances* **2016**, 6 (18), 15260-15270.
27. Jacobson, K.; Maheria, K. C.; Kumar Dalai, A., Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 23 (Supplement C), 91-106.

28. Oasmaa, A.; Czernik, S., Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy & Fuels*, **1999**, 13 (4), 914-921.
29. Özçimen, D. An Approach to the Characterization of Biochar and Bio-Oil. Yildiz Technical University, Turkey, **2013**.
30. Liu, W. J.; Jiang, H.; Yu, H. Q., Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, **2015**, 115 (22), 12251-12285.
31. Negandar, L.; Gonzalez-Quiroga, A.; Otyuskaya, D.; Toraman, H. E.; Liu, L.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B.; Thybaut, J. W.; Weckhuysen, B. M., Characterization and Comparison of Fast Pyrolysis Bio-oils from Pinewood, Rapeseed Cake, and Wheat Straw Using C-13 NMR and Comprehensive GC x GC. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, 4 (9), 4974-4985.
32. Jindal, M. K.; Jha, M. K., Hydrothermal liquefaction of wood: a critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, **2016**, 32 (4), 459-488.
33. Cha, J. S.; Park, S. H.; Jung, S. C.; Ryu, C.; Jeon, J. K.; Shin, M. C.; Park, Y. K., Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 40, 1-15.
34. Qian, K. Z.; Kumar, A.; Zhang, H. L.; Bellmer, D.; Huhnke, R., Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2015**, 42, 1055-1064.
35. Laskar, D. D.; Zeng, J. J.; Yan, L. S.; Chen, S. L.; Yang, B., Characterization of lignin derived from water-only flowthrough pretreatment of Miscanthus. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 50, 391-399.
36. Muhammad Saif Ur Rehman, I. K., Yusuf Chisti, Jong-In Han, Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology* **2013**, 30 (2), 1391-1410.
37. Xue, Y.; Chen, H. Y.; Zhao, W. N.; Yang, C.; Ma, P.; Han, S., A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass. *International Journal of Energy Research*, **2016**, 40 (7), 865-877.
38. Kerton, F. M., Alternative Solvents for Green Chemistry. *Royal Society of Chemistry* **2013**, FP001-350.
39. Zhu, Y. H.; Bidy, M. J.; Jones, S. B.; Elliott, D. C.; Schmidt, A. J., Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading. *Applied Energy* **2014**, 129, 384-394.

40. Arturi, K. R.; Strandgaard, M.; Nielsen, R. P.; Søgaaard, E. G.; Maschietti, M., Hydrothermal liquefaction of lignin in near-critical water in a new batch reactor: Influence of phenol and temperature. *The Journal of Supercritical Fluids* **2017**, 123, 28-39.
41. Xu, C. C.; Shao, Y.; Yuan, Z.; Cheng, S.; Feng, S.; Nazari, L.; Tymchyshyn, M., Hydrothermal Liquefaction of Biomass in Hot-Compressed Water, Alcohols, and Alcohol-Water Co-solvents for Biocrude Production. In *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*, Jin, F., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2014**; pp 171-187.
42. Dehkhoda, A. M.; West, A. H.; Ellis, N., Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 382 (2), 197-204.
43. Sipponen, M. H.; Ozdenkci, K.; Muddassar, H. R.; Melin, K.; Golam, S.; Oinas, P., Hydrothermal Liquefaction of Softwood: Selective Chemical Production Under Oxidative Conditions. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, 4 (7), 3978-3984.
44. Wei, Y.; Lei, H. W.; Wang, L.; Zhu, L.; Zhang, X. S.; Liu, Y. P.; Chen, S. L.; Ahring, B., Liquid-Liquid Extraction of Biomass Pyrolysis Bio-oil. *Energy & Fuels*, **2014**, 28 (2), 1207-1212.
45. Ingram, L.; Mohan, D.; Bricka, M.; Steele, P.; Strobel, D.; Crocker, D.; Mitchell, B.; Mohammad, J.; Cantrell, K.; Pittman, C. U., Pyrolysis of Wood and Bark in an Auger Reactor: Physical Properties and Chemical Analysis of the Produced Bio-oils. *Energy & Fuels* **2008**, 22 (1), 614-625.
46. Liang, S.; Han, Y.; Wei, L.; McDonald, A. G., Production and characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of potato peel wastes. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2015**, 5 (3), 237-246.
47. Deepa, A. K.; Dhepe, P. L., Lignin Depolymerization into Aromatic Monomers over Solid Acid Catalysts. *ACS Catalysis* **2015**, 5 (1), 365-379.
48. Abnisa, F.; Arami-Niya, A.; Wan Daud, W. M. A.; Sahu, J. N.; Noor, I. M., Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. *Energy Conversion and Management* **2013**, 76 (Supplement C), 1073-1082.
49. Thek, G.; Obernberger, I., *The Pellet Handbook: The Production and Thermal Utilization of Biomass Pellets*. Taylor & Francis: **2012**.

Anexos

Anexo A – Fórmulas matemáticas usadas na tabela 12

Fórmula matemática usada no cálculo dos rendimentos de bio-óleo para os testes 2 ao 4:

$$\% \text{ Bio-óleo} = \frac{m(\text{bio-óleo obtido})}{m(\text{sólido residual usado})} \times 100$$

Fórmula matemática usada no cálculo dos rendimentos de bio-óleo para os testes 5 ao 15:

HO:

$$\% \text{ Bio-óleo} = \frac{m(\text{HO obtido})}{m(\text{sólido residual usado})} \times 100$$

LO:

$$\% \text{ Bio-óleo} = \frac{m(\text{LO obtido})}{m(\text{sólido residual usado})} \times 100$$

Bio-óleo total:

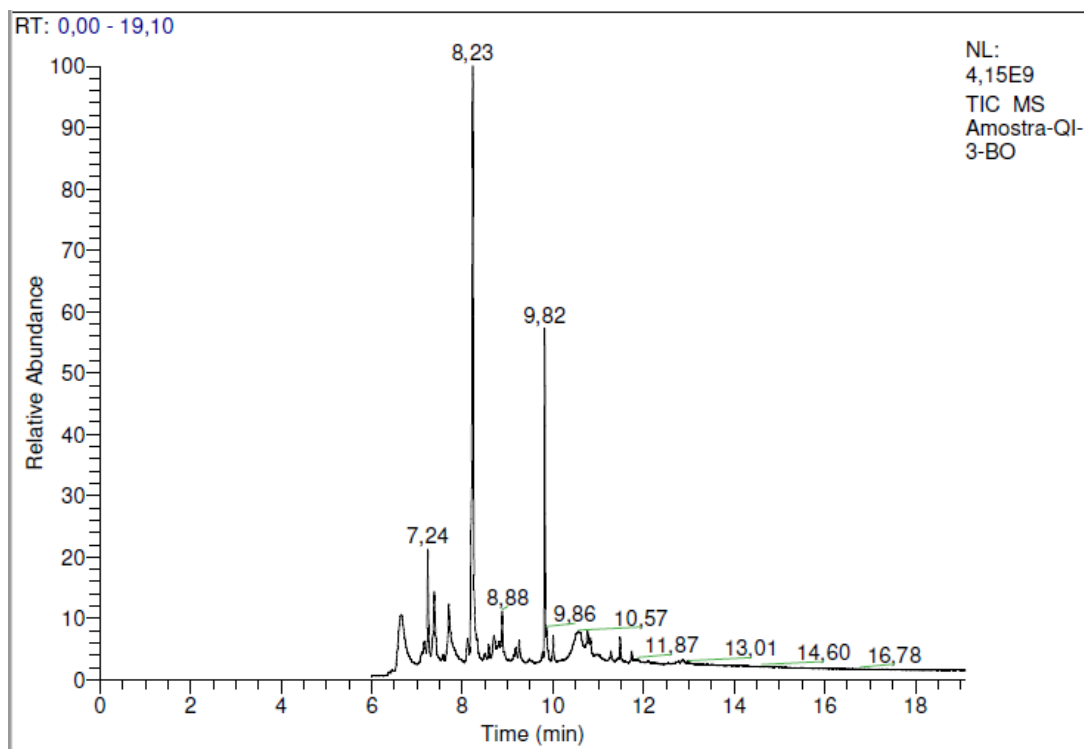
$$\% \text{ Bio-óleo} = \frac{m(\text{HO+LO obtidos})}{m(\text{sólido residual usado})} \times 100$$

Fórmula matemática usada no cálculo dos rendimentos de biochar para os testes 2 ao 15:

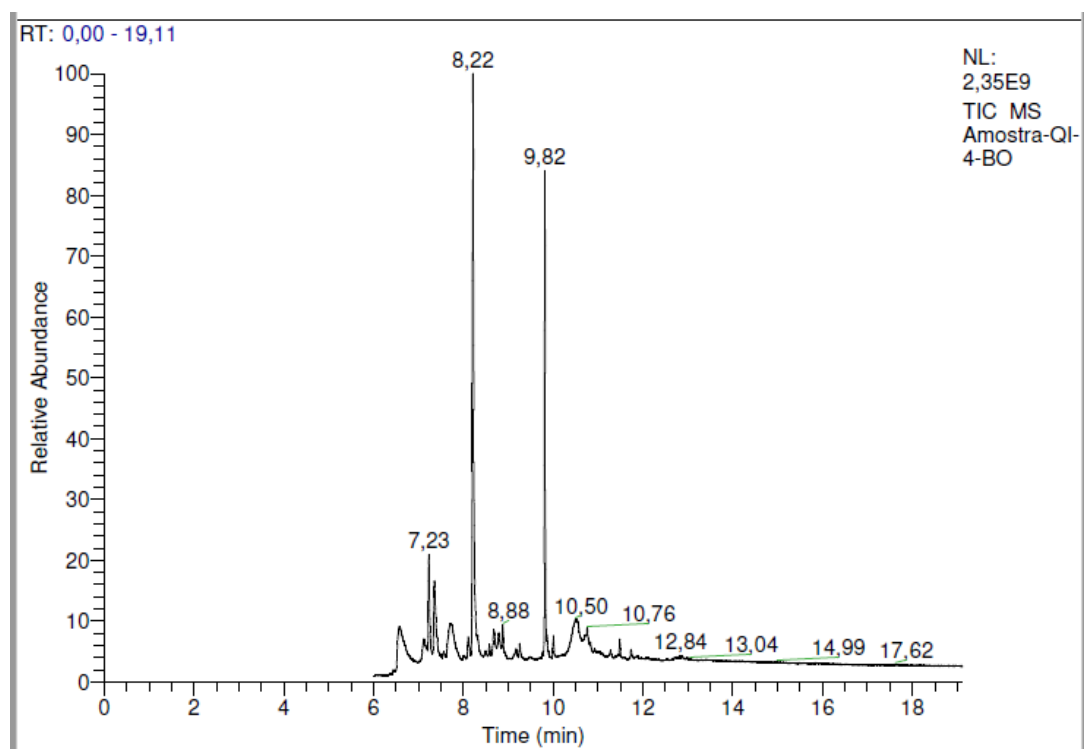
$$\% \text{ Biochar} = \frac{m(\text{biochar obtido})}{m(\text{sólido residual usado})} \times 100$$

Anexo B – Espetros de GC-MS dos BO e HO analisados

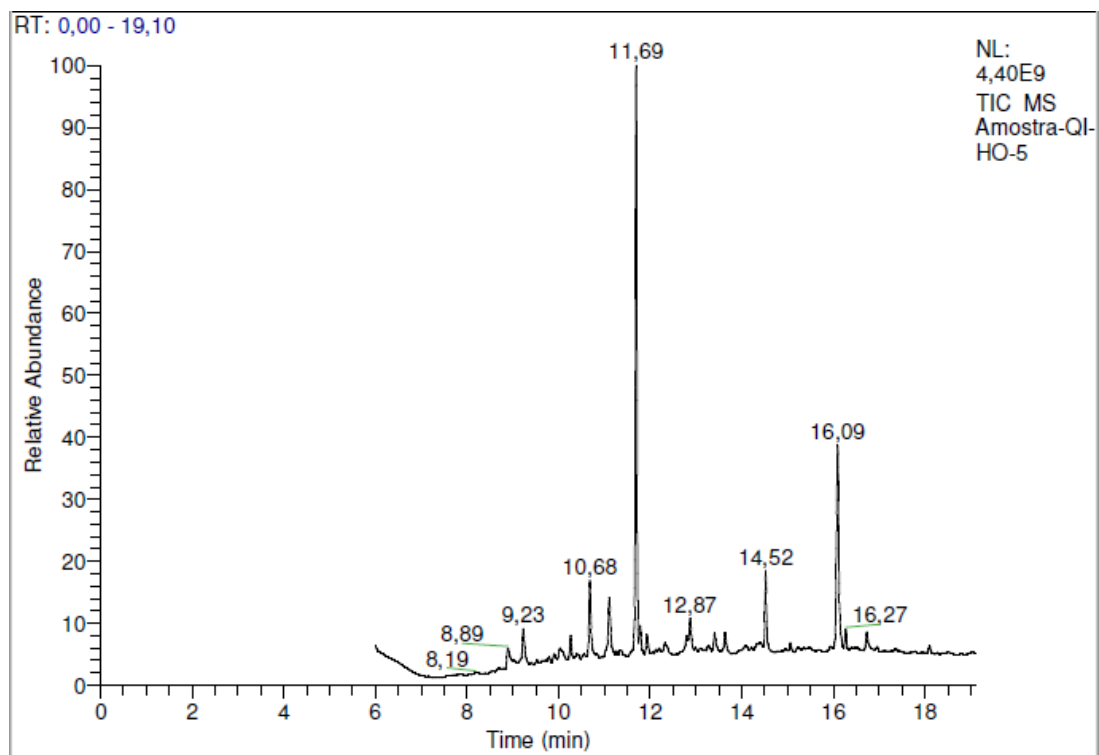
B₁ – Espetro de GC-MS referente ao bio-óleo do teste 3



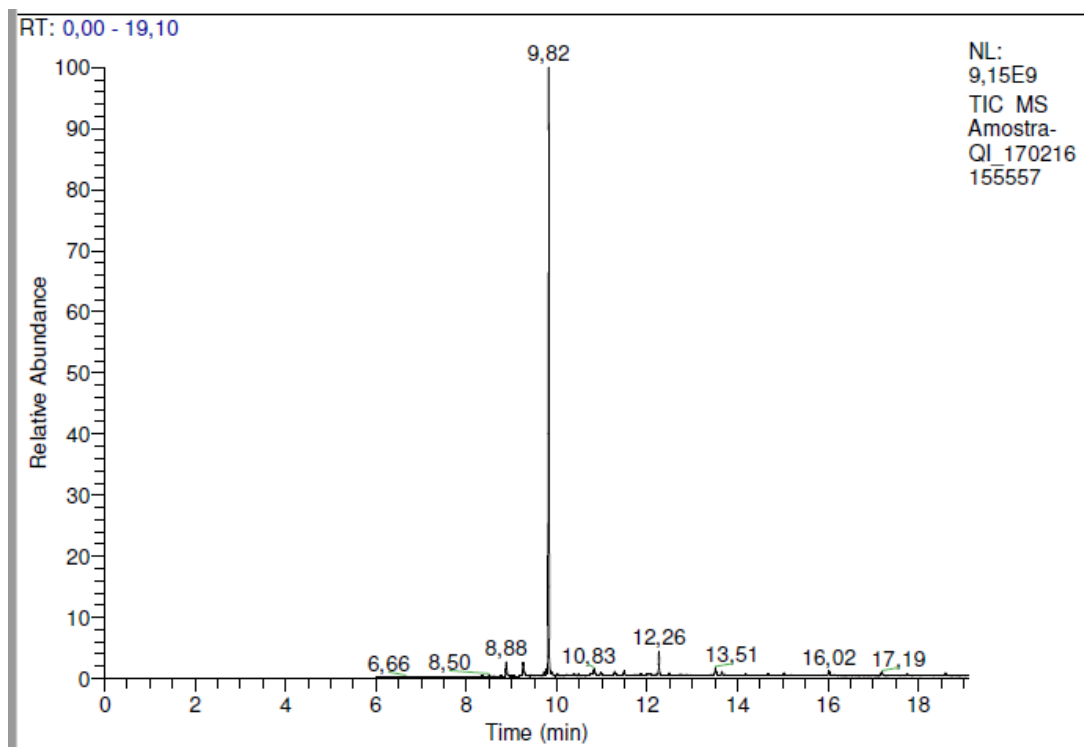
B₂ – Espetro de GC-MS referente ao bio-óleo do teste 4



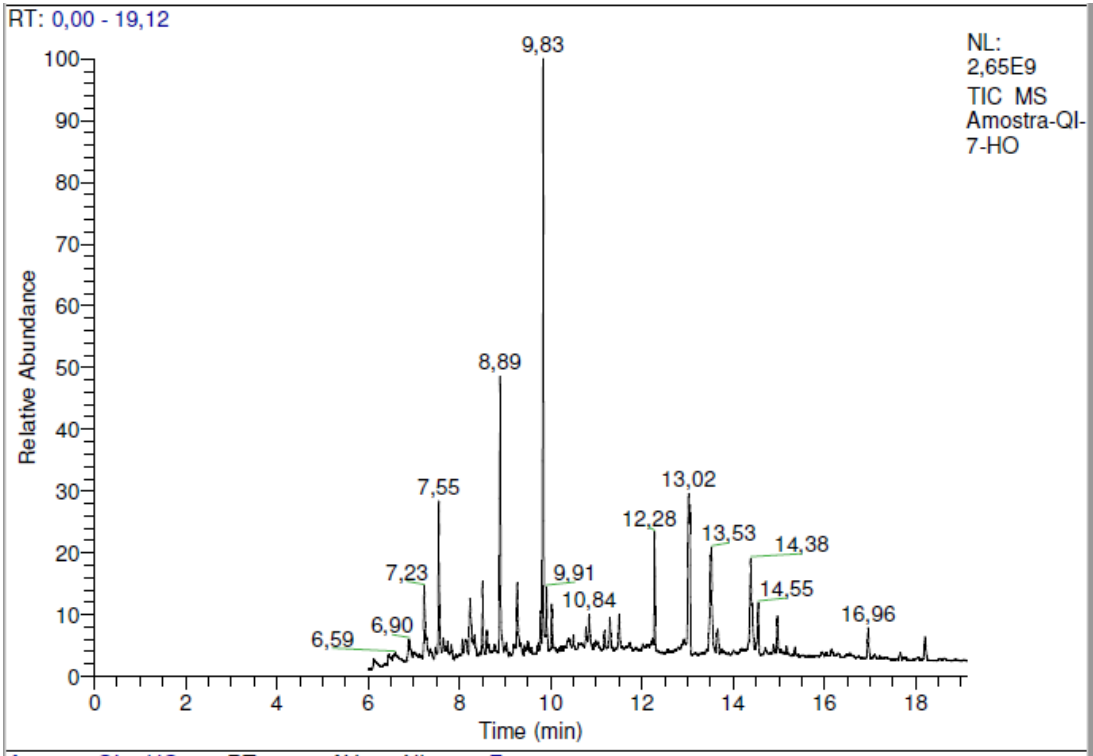
B₃ – Espetro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 5



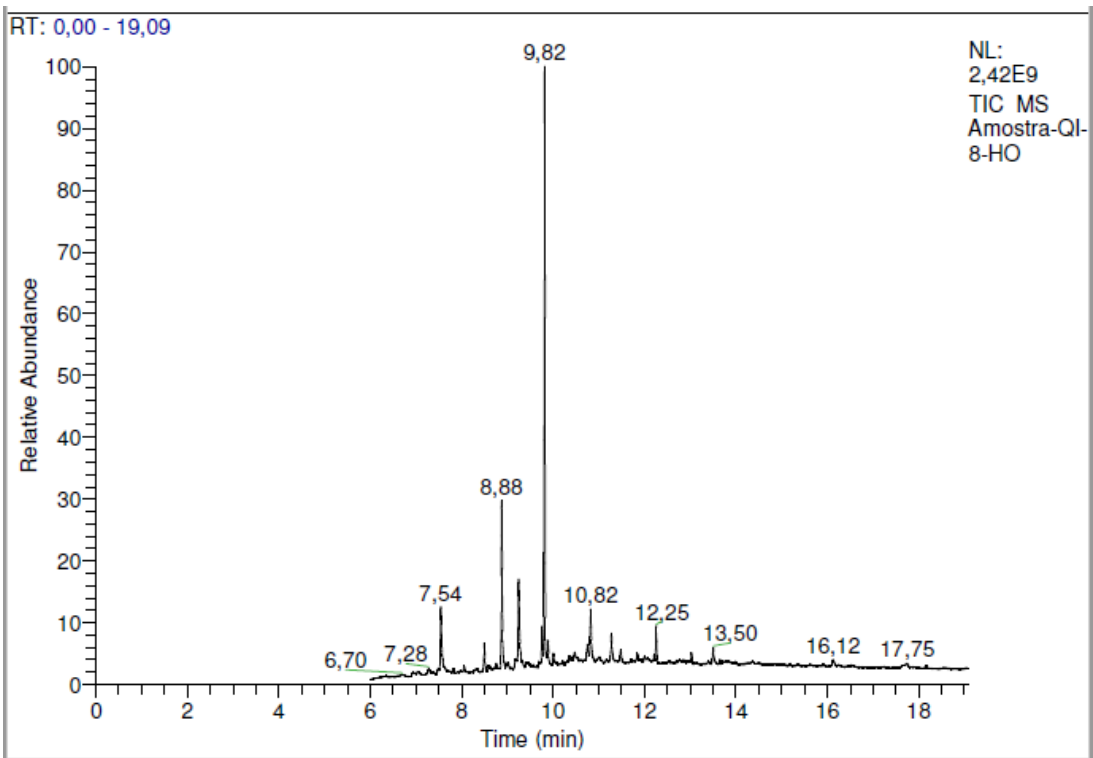
B₄ – Espetro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 6



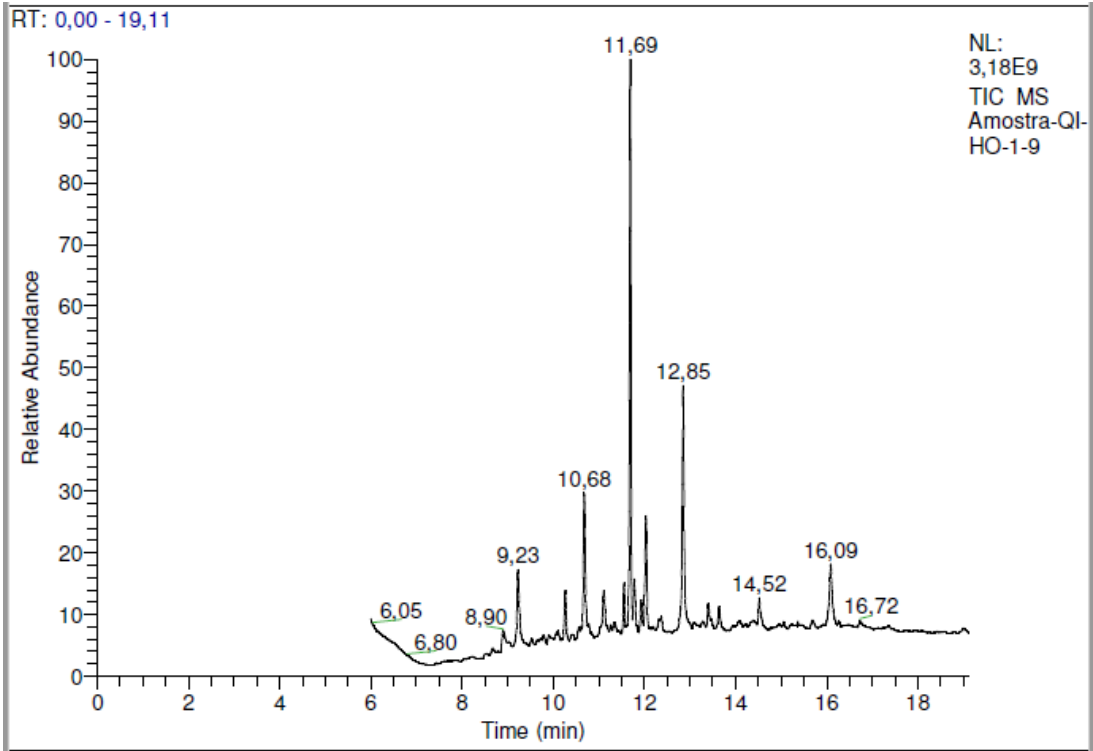
B₅ – Espetro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 7



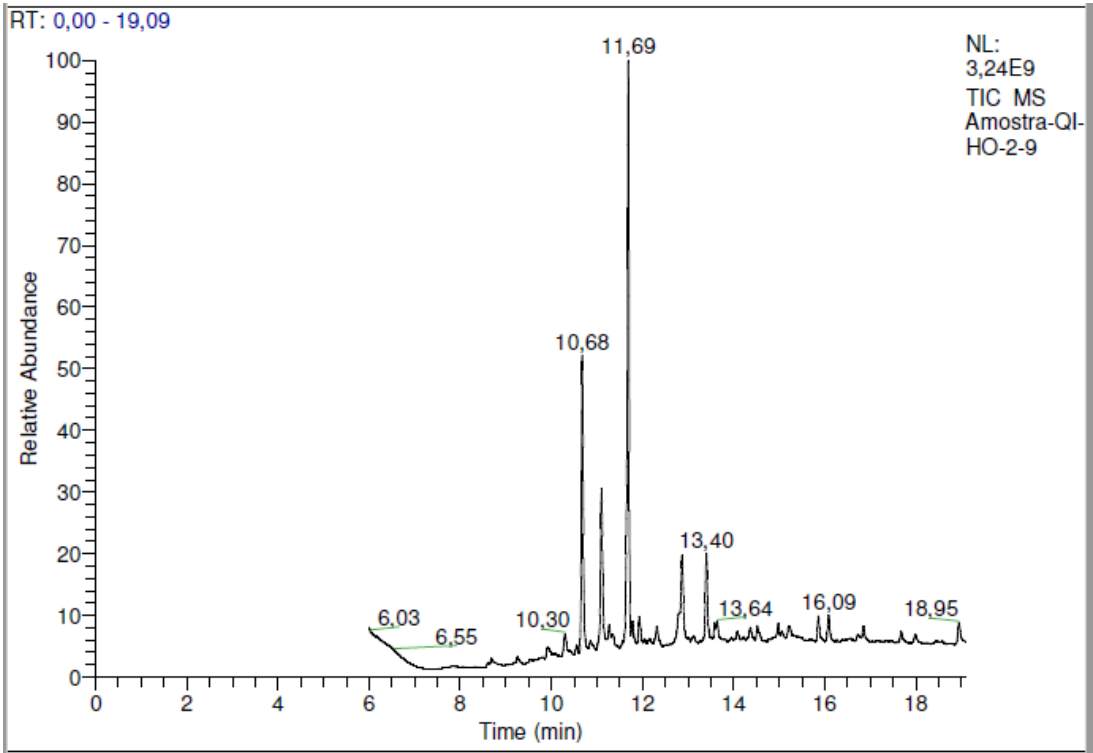
B₆ – Espetro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 8



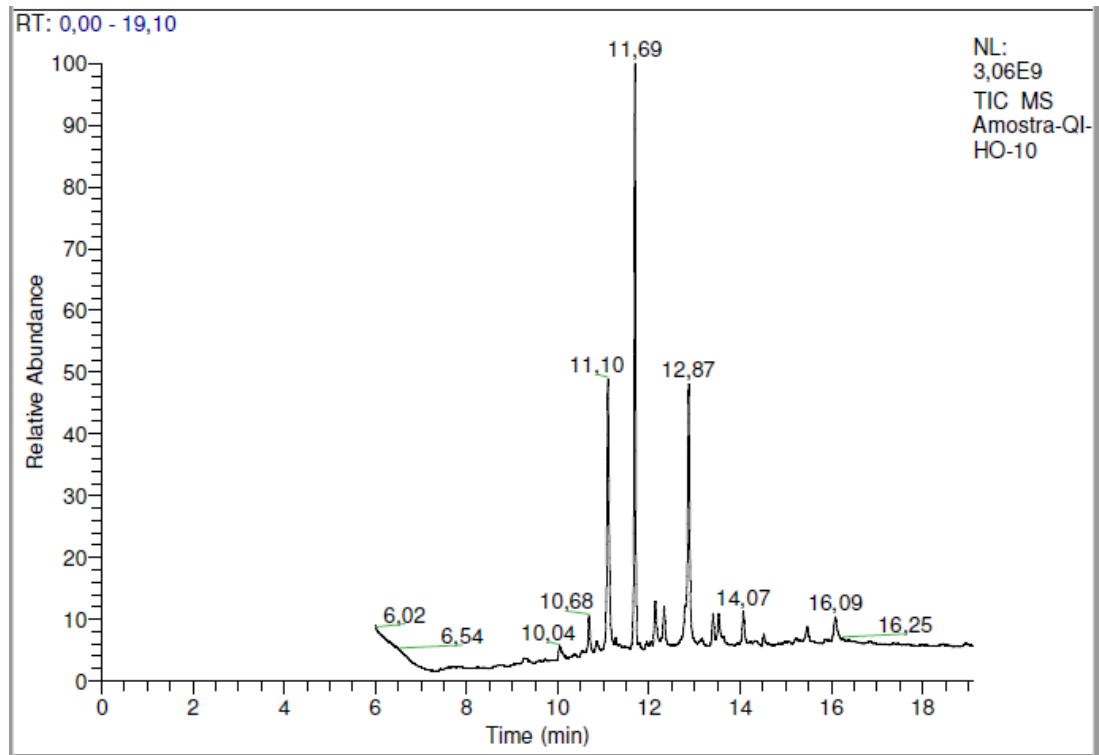
B₇ – Espetro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 9_1



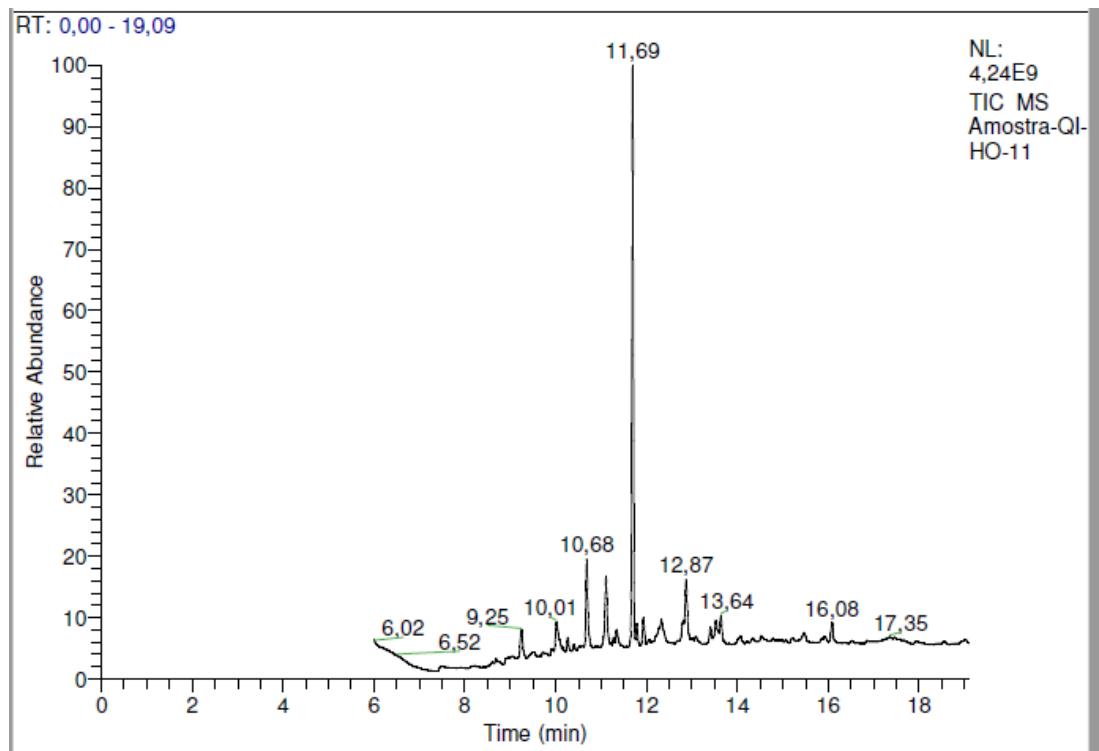
B₈ – Espetro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 9_2



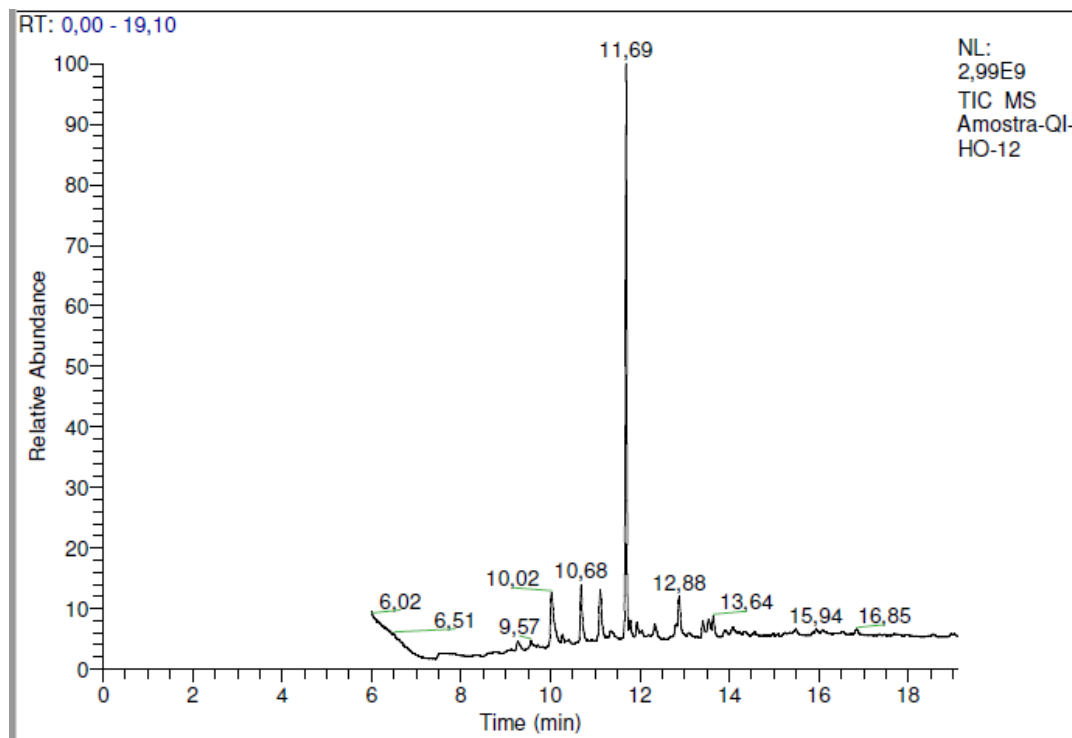
B₉ – Espectro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 10



B₁₀ – Espectro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 11



B₁₁ – Espectro de GC-MS referente ao *heavy oil* do teste 12



Anexo C – Espetro de RMN ^1H analisado

C₁ – Espetro de RMN ^1H referente ao composto BHT

